

学位論文 博士（工学）

磁性ナノ粒子集合体における磁気秩序の発現に
関する研究

平成25年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

廣井 孝介

目次

第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	研究目的	1
1.3	本論文の構成	2
	1章の参考文献	3

第2章 理論および関連研究の現状

2.1 磁性ナノ粒子

2.1.1	ナノ粒子の作製方法	5
2.1.2	ホットソープ法	6

2.2 超常磁性

2.2.1	ナノ粒子の磁性	7
2.2.2	ナノ粒子集合体の磁性	9
2.2.3	ブロッキング現象	10
2.2.4	粒子間相互作用	11
2.2.5	粒子間相互作用を考慮した超常磁性モデル	13

2.3 粒子間協力現象

2.3.1	磁性ナノ粒子系における磁気秩序	20
2.3.2	スピングラス	22
2.3.3	スピングラスの発生機構	22
2.3.4	スピングラスの実験的特徴	24
2.3.5	リエントラントスピングラス	27
2.3.6	相転移と臨界挙動	28
2.3.7	スーパースピングラス	30
2.3.8	スーパースピングラスの実験的特徴	30
2.3.9	超強磁性(Superferromagnetism)	33

	2章の参考文献	38
--	---------------	----

目次

第3章 γ -Fe₂O₃/SiO₂ コアシェルナノ粒子集合体におけるスーパースピ ングラスの発現

3.1 緒言	40
3.2 試料作製	
3.2.1 γ -Fe ₂ O ₃ ナノ粒子の合成(ホットソープ法)	41
3.2.2 シリカコーティング	43
3.3 評価方法	
3.3.1 TEM 観察	45
3.3.2 磁気測定	45
3.4 実験結果および考察	
3.4.1 γ -Fe ₂ O ₃ ナノ粒子および γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ コアシェル粒子の合成	49
3.4.2 各試料の磁化の温度依存性	50
3.4.3 粒子間相互作用が最も弱い試料の超常磁性的磁気特性	50
3.4.4 T_{peak} の粒子間相互作用依存性	52
3.4.5 相互作用が強い試料の磁気特性	54
3.4.6 超常磁性とスーパースピングラスの境界の推定	59
3.5 第3章のまとめ	60
3章の参考文献	61

第4章 強力な粒子間双極子相互作用を有する Fe ナノ粒子集合体の磁気 特性

4.1 緒言	62
4.2 試料作製	
4.2.1 Fe ナノ粒子の合成	63
4.2.2 Au ナノ粒子の合成	64
4.2.3 Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体の作製	65
4.3 実験結果および考察	
4.3.1 Fe ナノ粒子、Au ナノ粒子および Fe/Au ナノ粒子集合体の作製	67
4.3.2 Fe ナノ粒子の異方性エネルギーと自発磁化の推定	69
4.3.3 各試料の磁化の温度依存性	72
4.3.4 Fe/Au ナノ粒子集合体のスピングラス的磁気特性	74
4.3.5 Fe ナノ粒子集合体の磁化の動的性質	78

目次

4.3.6 Fe/Au ナノ粒子集合体の磁気相図.....	83
4.4 第4章のまとめ.....	85
4章の参考文献.....	86
第5章 交流非線形磁化率を用いた Fe ナノ粒子集合体の臨界指数の推定	
5.1 緒言.....	87
5.2 試料作製.....	87
5.3 評価方法（交流非線形磁化率測定）.....	90
5.4 実験結果および考察	
5.4.1 薄膜状集合体の表面観察.....	91
5.4.2 薄膜状集合体の磁化の磁場依存性.....	93
5.4.3 Fe ナノ粒子集合体の交流非線形磁化率測定.....	94
5.5 第5章のまとめ.....	98
5章の参考文献.....	99
第6章 結論.....	100
謝辞.....	102

第 1 章 序論

1.1 はじめに

近年、ナノテクノロジーの進展に伴い材料科学の分野ではナノメートルスケールという非常に微小なサイズの様々な材料が開発され、その基礎物性や応用の可能性が盛んに研究されている。なかでもナノスケールの磁性材料は、技術的応用に高い関心が寄せられている。磁性体は磁石、モーター、電力変換素子、データ記録デバイス等、幅広い分野において重要な位置を占めている。加えて、現代技術の重要な側面である小型化への要求から極端に小さなスケールで、かつ磁気特性の優れた磁性材料が強く求められている。

ナノ粒子やナノ構造体の物性は、通常バルクサイズのそれとは異なることが知られており、磁性材料においてもバルクサイズでは磁性を発現しなかった物質がナノ粒子化や薄膜化などにより強磁性を示すようになることが発見されている[1.1-2]。このようなナノスケール材料特有の新規な物性は、物質のサイズに強く依存するため、これらの研究や実用化のためにはサイズが均一なナノ材料の作製が重要となる。ナノ粒子の作製法には物理的手法や化学的手法など様々な方法が提案されている。とりわけ、化学的手法により合成されたナノ粒子は 10 nm 以下の均一な粒子を合成でき、さらに界面活性剤で保護された磁性コロイド状態で得られるため、扱いが容易であり様々な分野で活用されつつある。磁性コロイドは外部磁場により遠隔操作が可能であるため、磁気誘導ドラッグデリバリーやがんの温熱療法であるハイパーサーミアなど生体医療などへの応用が盛んに研究されている[1.3-4]。また単分散の磁性ナノ粒子は、自己組織化により高度に秩序化された超構造体を形成し、その磁化方向を外部磁場により制御できることから[1.5]、高密度記録媒体への応用が期待されている。

また、現在携帯電話等で広く利用されている逆 F 型構造のアンテナ素子では、従来までの高誘電率材料を用いるよりも、高透磁率材料を用いた方が効率良くアンテナ素子の小型化が可能であることが報告されており[1.6-7]、そのための材料としては強い自発磁化を持った磁性ナノ粒子がポリマー中に分散した材料が最適であると考えられている。また、高密度な磁性ナノ粒子集合体中ではナノ粒子間の磁氣的相互作用により、磁化の駆動周波数をより高周波化できる可能性も指摘されている[1.8]。この様に磁性ナノ粒子は個々の粒子の磁気特性のみならず、集合体化させたときの磁気特性にも応用上の注目が集まっている。

1.2 研究目的

上述の様に磁性ナノ粒子集合体の磁気特性はナノ粒子の応用上大きな意味を持っている

第1章

が、粒子間相互作用が無視できないほど高密度なナノ粒子系の磁氣的挙動はその複雑さから未だ十分に理解されていない。ナノ粒子集合体の研究は主に凍結させた磁性流体やグラニュー材料などで研究されており、相互作用に起因した磁気相の存在などが明らかにされてきた[1.9]。しかし、現在までのところ磁性流体の濃度等から間接的に粒子間距離や粒子間相互作用を評価しているため、粒子間距離の正確な制御や相互作用の定量評価は未だ不十分な段階にあると言える。そのため、高密度な磁性ナノ粒子系の粒子間相互作用と磁気相の関係は十分に理解されておらず、これは磁性ナノ粒子集合体の磁気特性を応用してゆく上で大きな障害となっている。

そこで本研究では化学合成により粒径が均一な磁性ナノ粒子を合成し、さらにその粒子に対してシリカコーティング[1.10]や非磁性粒子との共凝集[1.11]を用いることで、粒子間距離や粒子密度が系統的に制御された集合体を作製する。これにより集合体中の双極子相互作用の大きさを定量的に扱いつつそこで生じる磁気相を調べることで、その磁気相の発現に必要な粒子間相互作用の大きさを評価することを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は全6章で構成されている。第1章では「序論」として研究背景および目的を記した。第2章では「理論および関連研究の現状」として、磁性ナノ粒子の磁気特性、粒子間相互作用による磁気秩序などに関する基礎的な知識や過去に報告されている研究について本研究と関係が深いものを記す。第3章では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子集合体を用いて、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子間の距離が均一に制御されたナノ粒子集合体を作製し、スーパースピングラスの発現に必要な粒子間双極子相互作用の大きさを見積もった。次に第4章では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子より強い自発磁化を有する Fe ナノ粒子を用いて、より粒子間双極子相互作用が強い集合体の磁性を調べた。さらに Fe ナノ粒子と非磁性 Au ナノ粒子を混合した Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体を作製することで、ナノ粒子集合体中の Fe ナノ粒子占積率を調整し粒子間相互作用の強さを系統的に変化させたナノ粒子集合体を作製し、磁気相と粒子間相互作用の関係を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子集合体の場合と比較した。第5章では強く相互作用しあった Fe ナノ粒子集合体の磁気転移をより詳細に議論するため、交流非線形磁化率測定により転移点近傍の臨界挙動を観測し、その臨界指数を見積もった。第6章では本論文の「結論」として、各章で得られた結果をまとめ本研究で得られた成果を述べる。

第 1 章

1 章の参考文献

- [1.1] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003).
- [1.2] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori Phys. Rev. Lett. **93**, 116801 (2004).
- [1.3] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. J. Felix, Magn. Mater. **201**, 413 (1999).
- [1.4] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldöfner, R. Scholz, S. Deger, P. Wust, S. A. Loening and A. Jordan, Int. J. Hyperthermia, 21, 637 (2005).
- [1.5] J-M. Qui, J. Bai, and J-P. Wang, Appl. Phys. Lett. **89**, 222506 (2006).
- [1.6] D. Hasegawa, H. T. Yang, T. Ogawa, and M. Takahashi: J.Magn. Magn. Mater., **321**, 746 (2009).
- [1.7] T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, and M. Tomimatsu: J. Appl. Phys., **106**, 084321 (2009).
- [1.8] H. Kura, T. Ogawa, R. Tate, K. Hata, and M. Takahashi, Appl. Phys. **111**, 07B517 (2012).
- [1.9] O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, P.P. Freitas, J. Magn. Magn. Mater. **300**, 192 (2006).
- [1.10] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, Chem. Mater. **18**, 614 (2006).
- [1.11] T. Ogawa, H. Kura, M. Takahashi, Scr. Mater. **64**, 1067(2011).

第 2 章 理論および関連研究の現状

2.1 磁性ナノ粒子

ナノ微粒子とは直径約 $0.1\ \mu\text{m}$ を下回るナノサイズの微粒子のことであり、近年、そのバルクとは異なる特殊な物性と、そこからくる新たな技術的応用の可能性から盛んに研究が行われてきた。通常バルクサイズの固体は無限に近い個数 ($\sim 10^{23}$ 個) の原子の集まりであり、その物性は結晶中における無限の 3 次元周期性によって定められるものである。しかし、ナノ粒子中の原子数は $10^7 \sim 10^8$ 以下となり上記のような無限の周期性が打ち切られてしまうために結晶の性質が変化してくる。また、単位重量あたりの表面積の割合が非常に大きくなるため、固体でありながら、気体や液体との界面が増加し表面の特性がその物性に大きな影響を与えることもナノ粒子の特徴である。このような、系の微細化による物性の変化は有限サイズ効果と呼ばれており、今まで様々な物質に対して電気的、光学的、磁氣的、機械的特性の変化などが研究されてきた。

上記のような有限サイズ効果を積極的に利用して新たな機能を持つデバイスに応用する試みは多種多様な分野で行われており、そのような応用上、ナノ粒子の機能選択性を高めるため単分散ナノ粒子の合成が望まれている。こういった背景の中でナノ粒子の作製方法も多く提案されており、ナノ粒子研究は日々進歩を続けている。

第2章

2.1.1 ナノ粒子の作製方法

ナノ粒子の製法には大きく分けて、気相法・液相法・粉碎法の3種類があり、以下にそれらの特徴と利点をまとめる。

(i) 気相法

気相法とは、気相中におけるナノ粒子の製造方法であり、ガス-粒子転換プロセスとも呼ばれている。純粋ガス中で粒子を合成、成長させることから、不純物の混入が少なく、高純度の粒子が合成可能である。原料となる蒸気および反応ガス濃度、キャリアガスなどの選択により、粒子の大きさ、濃度、結晶構造を制御できるが、それらの緻密な制御は非常に困難である。さらに、生成される粒子は凝集体であることが多く、化学組成の均一な粒子の合成が難しいという問題点もある。

(ii) 液相法

ナノ粒子の液相での化学的合成法は様々であるが、いずれの場合も、核形成→核成長→成長停止の3つの過程を経る。液相中で合成されるナノ粒子の利点としては、作られた粒子が溶媒分散系で得られる、球形に近い粒子が得られる、他の方法では作成困難な物質系の粒子が合成可能である、といった点が挙げられる。これらの利点を生かすためには粒径制御、分散溶媒の選択、表面状態の制御などが解決すべき課題である。

(iii) 粉碎法

粉碎法は、微粒子を作製したい固体バルクを機械的に細分化する方法であり、微粒子の作製法としては最も古くから用いられてきた。作製法自体は容易であるが、粒径分散が大きく、粒径を小さくすることにも限界があることから、ナノサイズの微粒子作製法としては適していない。また、物理的に細分化するため、結晶構造の歪みなどが出来やすいという欠点もある。近年では粉碎したさいに化学反応を誘起させ、それを用いてナノサイズ微粒子を生成するといった、メカノケミカルというナノ粒子合成法も開発された。

以上3種類のナノ粒子合成法の他にも分子線エピタキシー(MBE)やリソグラフィ技術を用いて基板上に粒子を成長させる方法が確立されてきており、ナノテクノロジーの新たなアプローチとして盛んに研究が行われている。

第2章

2.1.2 ホットソープ法

この方法は液相法のひとつであり、反応場として界面活性剤のバスを使い、核成長が起こった瞬間に微結晶表面に界面活性剤が配位することによって、反応速度が急激に低下し凝集が抑制され、単分散のナノ粒子が形成されるというものである。図2.1にその原理図を示す。反応容器に反応溶媒と界面活性剤を入れ、不活性ガス中で溶媒の沸点近くまで加熱する。すると反応溶液はホットバスとなり、その中でナノ粒子の原料となる反応前駆体が熱分解や化学反応を起こし、前駆体の濃度が局所的に上がり核発生の閾値を越えると、結晶核が生成される。結晶核は核成長や衝突を繰り返して成長し、結果としてサイズ制御された結晶性の高いナノ粒子を得ることができる。

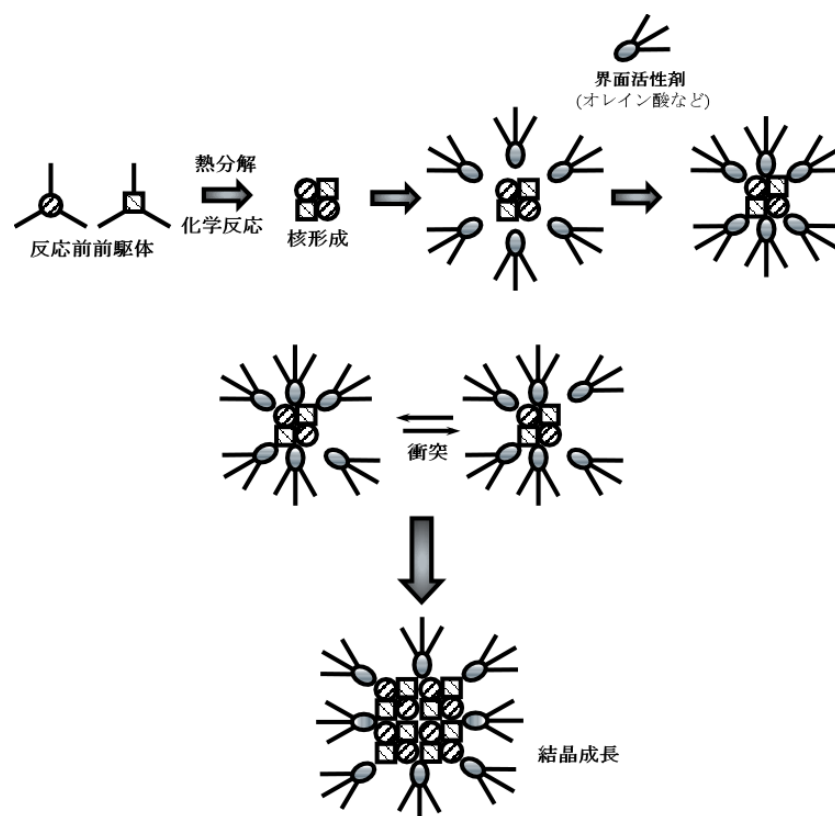


図 2.1 ホットソープ法の原理

2.2 超常磁性

2.2.1 ナノ粒子の磁性

強磁性体はバルク状のとき多磁区構造をとり、磁区と磁区の間は磁壁で区切られている。単一磁区内では原子の持つ磁気モーメントは同じ方向を向いており、磁壁内では内部の磁気モーメントが徐々に向きを変えている。多磁区構造の強磁性体では図 2.2 のように磁化はまず磁壁の移動によって増大し、続いて磁化容易方向からの回転によって飽和する。磁壁の厚みは約 100 nm と見積もられており、強磁性体がこれ以下のサイズの微粒子となると、粒子内に磁壁が無い方がエネルギー的に安定となって、その強磁性体は単磁区構造をとるようになる。このような単磁区構造のナノ粒子はまるで大きなスピン磁気モーメントをもった一つの粒子のように振舞うことから“super spin”と呼ばれることがある。単磁区構造では磁化反転は磁気モーメントの回転のみで起こるため、磁化反転させるためには多磁区構造における磁壁移動の場合よりも強い磁場が必要となる。

単磁区粒子の特徴は Frenkel と Dorfman によって発見され、その後 Stoner や Kittel や Néel により研究され、単磁区微粒子の出現条件の厳密解が Brown によって与えられた[2.1]。

一軸異方性が大きい場合の臨界サイズについて考える。まず独立した半径 r の球状強磁性体微粒子において外部磁場が無い場合を考え、単磁区であるため、その静磁エネルギー U_m は

$$U_m = \frac{M_s^2}{6\mu_0} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (2-1)$$

ここで M_s は磁化である。次に球が2つの磁区に分割されたとすると、静磁エネルギーが半分になるが、磁壁エネルギーが加わる。 γ を磁壁エネルギー、単磁区になる粒子の半径の臨界値を r_c とすると、

$$\frac{M_s^2}{6\mu_0} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_s^2}{6\mu_0} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) + \gamma \pi r_c^2 \quad (2-2)$$

となり r_c は次式で与えられる。

$$r_c = \frac{9\mu_0\gamma}{M_s^2} \quad (2-3)$$

この計算は磁壁の厚さが球の半径より十分に小さいという仮定が含まれていることに注意する必要がある。粒子が集合した場合は、粒子間の磁気的な相互作用のために静磁エネルギーが減少し、それだけ臨界サイズは大きくなる。

実際、磁気特性に変化が現れる臨界サイズはおおよそ 10 nm から 100 nm である。独立した粒子の有限温度での保磁力の粒径に対する変化の模式図を図 2.3 に示す。粒径を小さくすると多磁区構造はもはや不安定となり単磁区構造となり、保磁力は増大する。さらに粒径

第2章

を小さくしてゆくと、粒子の体積に比例する異方性障壁が減少するため保磁力が減少し、粒子がある大きさ以下となると後述する超常磁性のため保磁力を生じなくなる[2.2]。

一方、磁化の大きさ自体は本質的にサイズの影響を受けにくい。特に局在スピンの場合にはスピンの大きさは局所的な環境のみで決まるので、10 nm 程度の大きさでもバルク同様の環境が実現される。しかし、有限温度での磁化の熱平均は、超常磁性の影響で減少する。

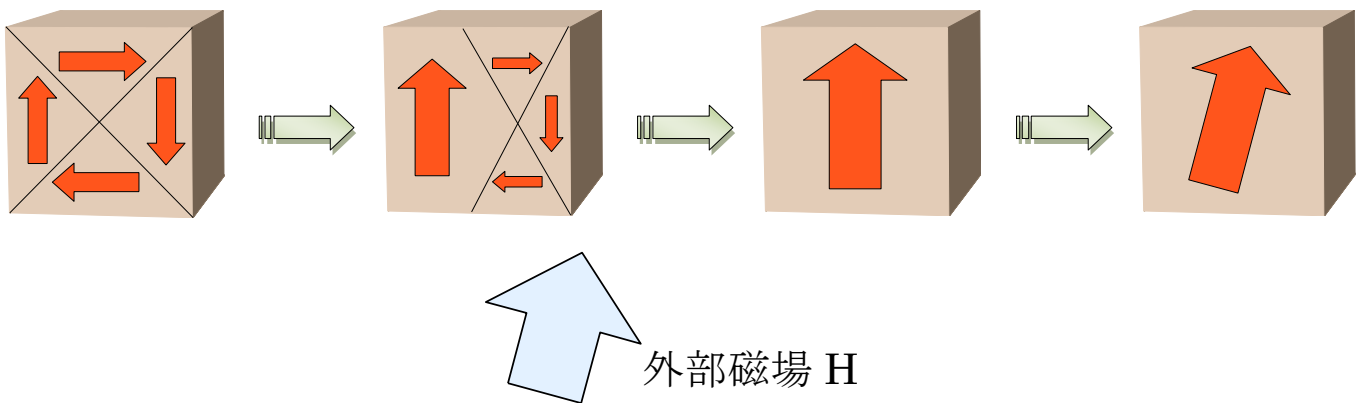


図 2.2 多磁区構造強磁性体の磁化過程

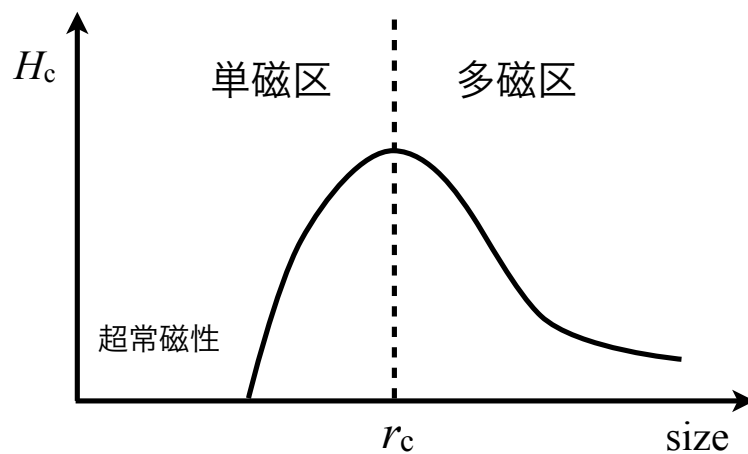


図 2.3 保磁力のサイズ依存性

第2章

2.2.2 ナノ粒子集合体の磁性

粒子間に磁気的な相互作用が働かないような非常に希薄なナノ粒子系の磁性は個々の粒子がもつ磁気異方性により特徴付けられる。簡単のために一軸異方性 K_u を有し単磁区構造を持つ体積 V の粒子について考える。この粒子の1つがもつ異方性エネルギーは磁化容易軸と磁気モーメントがなす角 θ を用いて

$$E_a = K_u V \sin^2 \theta \quad (2-4)$$

と書ける。したがって磁化容易軸方向に向いている粒子の磁気モーメントが反転する際に、超えるべきエネルギー障壁 ΔE_a は

$$\Delta E_a = K_u V \quad (2-5)$$

である。もし異方性による障壁が熱エネルギー $k_B T$ の大きさまで減少すれば、磁界を与えなくても熱運動によって自由に磁化が反転するようになるであろう。このような状態を超常磁性という。 $k_B T \gg K_u V$ であれば、粒子の磁気モーメントは1つの容易軸方向からもう一つの容易軸方向へ自由に反転出来る状態であり、系は平衡状態となる。このような系の磁性はランジュバンによる常磁性理論において原子磁気モーメントを粒子がもつ磁気モーメントと置き換えるだけで説明できる。すなわち、このような系に磁場 H を印加したとき観測される系の磁化の大きさ M は

$$M = Nm \langle \cos \theta \rangle = Nm L[x] = Nm \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad (2-6)$$

$$x = \frac{mH}{k_B T} \quad (2-7)$$

と表すことができる。ここで N は単位体積あたりの粒子数であり、 m はナノ粒子の磁気モーメント、 $L[x]$ はランジュバン関数と呼ばれる。この様に十分高い温度では、強磁性ナノ粒子のキュリー点以下であっても系は強磁性特有のヒステリシスを描かない。

以上超常磁性の磁化の磁場依存性を説明したが、温度依存性についても常磁性同様キュリー則に従う。すなわち、式(2-6)のランジュバン関数を

$$L[x] = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \frac{2}{945}x^5 + \dots \quad (2-8)$$

と展開し、十分高温であるとして x の高次の項を無視すると、式(2-6)は

$$M(T) = Nm L[x] = \frac{Nm}{3} x = \frac{Nm^2 H}{3k_B T} \quad (2-9)$$

となり、磁化率 χ の温度依存性は

第2章

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{Nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2-10)$$

となり温度に反比例する。ここで C はキュリー一定数であるが、キュリー一定数に含まれる磁気モーメントの項は通常の常磁性体の場合と異なり磁性ナノ粒子一つあたりがもつ磁気モーメントの大きさである点に注意が必要である。

2.2.3 ブロッキング現象

異方性エネルギーによる障壁がある程度高くても、統計力学によれば確率的に磁化の反転は起こりうる。 ΔE が大きいほど逆転の確率が小さくなることは容易に理解できる。ここで等しい体積 V を持ち、異方軸と磁化 M の方向のそろったナノ粒子から成る集合体の磁化の緩和について考えると、

$$M(t) = M_s \exp[-t/\tau] \quad (2-11)$$

の形で減少していくであろう。ここで τ はこの変化を示す緩和時間であり、温度 T に対して

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right] \quad (2-12)$$

と書き表せる。ここで τ_0 は物質により異なる定数であり、Néel の研究によれば $\tau_0 = 10^9 \sim 10^{12}$ sec である。 $\tau_0 = 10^9$ sec として式(2-6)の対数をとると、

$$\log \tau = -9 + 0.434 \frac{\Delta E_a}{k_B T} \quad (2-13)$$

となり、実験的に観測しうる時間変化として $\tau = 100$ sec としてみると、

$$\log 10^2 = -9 + 0.434 \frac{\Delta E_a}{k_B T} \quad (2-14)$$
$$\Delta E_a \approx 25 k_B T$$

となり、与えられたエネルギー障壁に対して、このような関係を満たす温度をブロッキング温度と呼ぶ。ナノ粒子系の平均的ブロッキング温度は、実際の磁気測定では零磁場冷却曲線がピークを示す温度と定性的に一致する。このブロッキング温度以上の高温領域では、系の磁性はキュリー則でよく説明できる超常磁性となる。

ブロッキング温度以下の低温領域では系は保磁力を生じる。磁場 H が磁化 M と逆方向に印加されているときの磁化の緩和を考える。このとき、 ΔE_a は磁場の印加によって静磁エ

第2章

エネルギーの分だけ減少するため、次式のように変化する。

$$\Delta E_a = \frac{(2K_u V - MH)^2}{4K_u V} = \frac{1}{2} K_u V \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 \quad (2-15)$$

ここで、 H_0 は異方性磁界であり、 $T=0$ Kでの保磁力である。これを式(2-14)に代入して、

$$\Delta E_a = \frac{1}{2} K_u V \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 = 25k_B T \quad (2-16)$$

ここで、ブロッキング温度は磁化が反転するための温度であったから、このときの H は温度 T での保磁力に相当する。書き換えると、

$$H = H_c(T) = H_c(0) \left\{ 1 - \left(50 \frac{k_B T}{K_u V} \right)^{1/2} \right\} \quad (2-17)$$

となり、異方性のそろったナノ粒子の保磁力は温度の $1/2$ 乗に比例して減少することが分かる。ただし、異方軸のそろったナノ粒子集合体を形成することは技術的に難しく、本研究で用いるナノ粒子集合体の異方軸はランダムな方向を向いている。この場合、保磁力の温度依存性は

$$H_c(T) = H_0 \left[0.479 - 0.81 \left\{ \frac{k_B T}{2K_u V} (\ln \tau + 20.7) \right\}^{3/4} \right] \quad (2-18)$$

となることが知られており[2.3]、異方軸がそろっている場合と異なり、保磁力は温度の $3/4$ 乗で減少する。ここで τ は磁場を印加する時間である。ただしこの式は粒子同士が磁気的に分離しているという前提があることを忘れてはならない。

2.2.4 粒子間相互作用

磁性ナノ粒子系には磁性流体、グラニューラー材料など様々な系が存在するが多くの場合粒子間には何らかの磁気的な相互作用が存在する。その様な相互作用は磁性ナノ粒子の磁気モーメントを配列させ、系全体に磁気秩序を生じさせることが近年知られるようになってきた。どの様な相互作用が支配的になるかは、主に粒子が分散している媒質と粒子密度に強く依存する。以下に代表的な相互作用をまとめる。

(1) 磁気双極子相互作用

磁性体が磁化して磁気モーメントを持っているとき、その磁性体の大きさが非常に小さく全体を点と見なせる場合これを磁気双極子と呼ぶ。たとえば、原子の磁気モーメントや、単磁区構造の磁性ナノ粒子などはよく双極子と見なされ議論される。

第2章

簡単な例として 2 つの双極子間に働く磁気双極子相互作用を考えていくことにする。まず、磁気モーメント m を持っている双極子から r だけ離れた位置での磁気ポテンシャル ϕ を考えると、 ϕ は磁気モーメントと位置ベクトルの内積を用いて

$$\phi = \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (2-19)$$

と表せる。 μ_0 は真空での透磁率である。従って、その点における磁界 $H(r)$ は

$$\mathbf{H}(r) = -\nabla\phi = -\frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\nabla \left(\frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) \right] = -\frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left[\mathbf{m} - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} \right] \quad (2-20)$$

となる。ここで、その点にもうひとつ別の双極子があるとして、その磁気モーメントは m' であったとするならば、その磁気ポテンシャルエネルギーは

$$U = -\mathbf{m}' \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left[\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}' - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}' \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2-21)$$

となる。これが2つの双極子の相互作用によるエネルギーである。双極子間に働く力の大きさ F は $\mathbf{F} = -\text{grad}U$ により計算される。また双極子間にはお互いの磁気モーメントの向きを安定な方向に変化させようとするトルク T も生じ、

$$\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{H}(r) \quad (2-22)$$

と表せる。

通常磁性体における磁気双極子相互作用は例えば原子の磁気モーメントを $m=m'=\mu_B$ (μ_B : ボーア磁子)、 $r=1 \text{ \AA}$ として計算すると、 $m^2/4\pi\mu_0 r^3 \sim 10^{-23} \text{ J}$ となり、温度に換算すると 1 K 程度である。そのため原子の磁気モーメント間の磁気双極子相互作用は後述の交換相互作用に比べて非常に小さいため無視される。しかしながら磁性ナノ粒子系では、粒子の磁気モーメントが $10^3 \sim 10^4 \mu_B$ と非常に大きいため、この磁気双極子相互作用が系の磁性に大きな影響を与えることがある [2.4]。

(2) 交換相互作用

交換相互作用は電子間に働く量子力学的相互作用である。一般的に電子スピン \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 との間に作用する交換エネルギーは

$$E_{ex} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2-23)$$

と表される。ここで J は交換積分であり、この符号によりスピン磁気モーメントを並行に配列するか反平行に配列するかが決まる。ナノ粒子系では粒子同士が密着しているような非常に高密度な凝集状態で働く相互作用である。

第2章

(3) RKKY 相互作用

磁性金属粒子が非磁性金属媒質中に析出しているような系では、磁性粒子の局在磁気モーメント間に媒質の伝導電子を介した間接交換相互作用が生じ得る。このような相互作用は希土類磁性体の 4f 電子がつくる局在モーメント間の相互作用や希薄磁性合金中の磁性不純物間の相互作用としてよく知られ、RKKY 相互作用と呼ばれている。この RKKY 相互作用ハミルトニアンは

$$H = J(r)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2-24)$$

と表せる。 $J(r)$ はスピン間距離 r に依存して振動的に変化し

$$J(r) = \left(3 \frac{N_e}{N}\right)^2 \frac{4\pi J^2}{\varepsilon_F} \left[\frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} - \frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \right] \quad (2-25)$$

と書け、スピン間距離の-3乗に比例して減衰する。ここで N_e/N は全電子数に対する伝導電子数の比であり、 ε_F はフェルミエネルギー、 k_F はフェルミ波数である。

以上に挙げた以外にも粒子間のトンネル交換相互作用[2.5]や、分散媒質と粒子表面の原子との超交換相互作用[2.6]などが知られている。

2.2.5 粒子間双極子相互作用を考慮した超常磁性モデル

前節では磁性ナノ粒子系で生じ得る粒子間相互作用をいくつか挙げたが、界面活性剤で覆われた磁性ナノ粒子間で支配的となるのは磁気双極子相互作用である。粒子間の相互作用が非常に強くなる高密度の磁性流体などは、通常の超常磁性のみでは説明の付かない磁氣的挙動を示すことが古くから知られていた。1988年に Dormann らは超常磁性における緩和時間のエネルギー障壁が磁気双極子相互作用によって変化し、相互作用が強くなるほど超常磁性緩和の障壁が大きくなるモデルを提案した[2.7]。これは当時の実験結果をよく説明したが、後に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子系のメスバウアー分光測定により相互作用の弱い系では、相互作用が強くなるほど緩和時間が短くなるという結果が得られた[2.8]。Dormann らは緩和定数 τ_0 に相互作用に依存する現象論的ダンピングパラメータを加えることでこれを説明しようとした[2.9]。

一方で1994年に Mørup らは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子系のメスバウアー分光測定の結果を説明するため、Dormann らと異なるアプローチで相互作用により超常磁性緩和の有効障壁が低下するモデルを提案した[2.10]。本節では Dormann らと Mørup らにより提案された2つのモデルを説明する。

(1) Dormann-Bessais-Fiorani (DBF)モデル

図 2.4 のように一軸異方性を有する2つの隣あった磁性粒子 i と j を考える。それぞれ

第2章

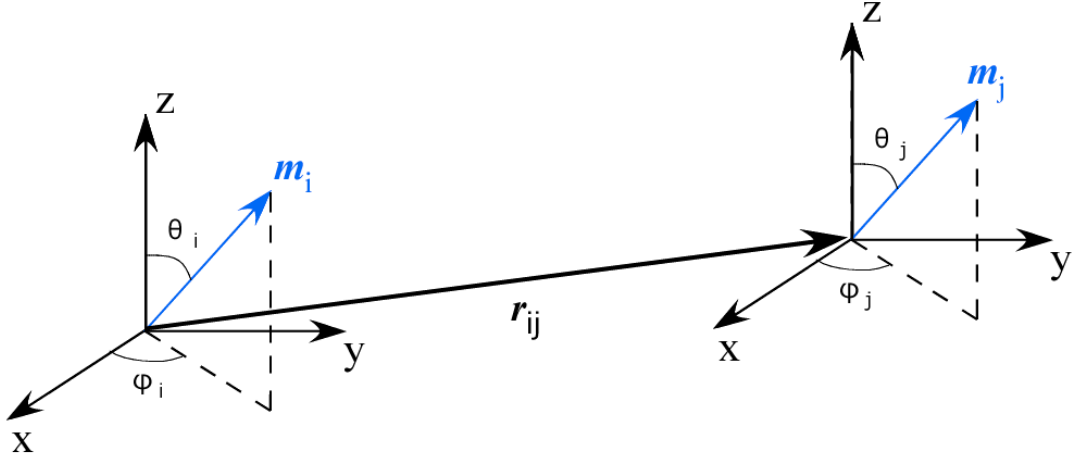


図 2.4 DBF モデルにおける座標系

の磁気モーメントを \mathbf{m}_i 、 \mathbf{m}_j とおくと 2 粒子間の磁気双極子相互作用は式(2-21)より

$$E_{ij} = \varepsilon \left[\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_j - 3(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{m}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \right] \quad (2-26)$$

と書ける。ここで \mathbf{r}_{ij} は粒子 i と j を結ぶ位置ベクトルであり、 $\hat{}$ は単位ベクトルを表す。また ε は

$$\varepsilon = \frac{m_i m_j}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (2-27)$$

というスカラー量である。

i 粒子の磁化容易軸は z 方向を向いているとする。ここで j 粒子が作る双極子磁場を \mathbf{H}_{ij} とすると(2-26)は

$$E_{ij} = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}_{ij} \quad (2-28)$$

と書け、 $\mathbf{r}_{ij} = r_{ij}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ 、 $\mathbf{H}_{ij} = \varepsilon/m_i(\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z)$ とするならば

$$\hat{H}_x = (3\hat{x}^2 - 1)\sin\theta_j \cos\varphi_j + 3\hat{x}\hat{y} \sin\theta_j \sin\varphi_j + 3\hat{z}\hat{x} \cos\theta_j \quad (2-29a)$$

$$\hat{H}_y = 3\hat{x}\hat{y} \sin\theta_j \cos\varphi_j + (3\hat{y}^2 - 1)\sin\theta_j \sin\varphi_j + 3\hat{y}\hat{z} \cos\theta_j \quad (2-29b)$$

$$\hat{H}_z = 3\hat{x}\hat{z} \sin\theta_j \cos\varphi_j + 3\hat{y}\hat{z} \sin\theta_j \sin\varphi_j + (3\hat{z}^2 - 1)\cos\theta_j \quad (2-29c)$$

第2章

となる。ここで \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , \hat{H} は \mathbf{r}_i および \mathbf{H}_i の方向余弦である。

i 粒子の磁気モーメントが反転中の静磁エネルギーを求めるため、Dormann らは j 粒子の磁気モーメントが (θ_j, ϕ_j) と $(\theta_j, \phi_j + \pi)$ に向いている可能性が等しいとして、

$$\mathbf{H}_{ij}(\theta_j) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{H}_{ij}(\theta_j, \phi_j) + \mathbf{H}_{ij}(\theta_j, \phi_j + \pi) \right] \quad (2-30)$$

として j 粒子の磁気モーメントを ϕ_j 方向に関して平均化した。その様な平均化を用いれば式(2-29 a)~(2-29c)は

$$\mathbf{H}_{ij} = \frac{\varepsilon}{m_i} \mathbf{v}_{ij} \cos \theta_j \quad (2-31)$$

$$\mathbf{v}_{ij} = (3\hat{x}\hat{z}, 3\hat{y}\hat{z}, 3\hat{z}^2 - 1) \quad (2-32)$$

と簡略化して記述できる。これを用いると粒子間の磁気双極子相互作用の大きさは

$$E_{ij} = -\varepsilon \left[3\hat{x}\hat{z} \sin \theta_i \cos \varphi_i + 3\hat{y}\hat{z} \sin \theta_i \sin \varphi_i + (3\hat{z}^2 - 1) \cos \theta_i \right] \cos \theta_j \quad (2-33)$$

となる。次に i 粒子に対しても j 粒子同様に ϕ_i 方向に関して平均化を行う事で(2-33)は

$$E_{ij} = -\varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) \cos \theta_i \cos \theta_j \quad (2-34)$$

となる。

次に Dormann らは j 粒子の反転が非常に速いと近似することで $\cos \theta_j$ に関して Boltzmann 平均を行い、

$$\begin{aligned} E_{ij} &= -\varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) \cos \theta_i \langle \cos \theta_j \rangle \\ &= -\varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) \cos \theta_i L \left[\varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) \cos \theta_i / k_B T \right] \end{aligned} \quad (2-35)$$

を得た。L[] はランジュバン関数である。ここで相互作用の大きさ ε に対し、熱活性エネルギーは非常に大きいとして、 $L[A \cos \theta] \sim A \cos \theta / 3 \sim L[A] \cos \theta$ という近似から

$$E_{ij} \approx -E_{Bi,j} \cos^2 \theta_i \quad (2-36)$$

を得る。ここで $E_{Bi,j}$ は

$$E_{Bi,j} = \varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) L \left[\varepsilon (3\hat{z}^2 - 1) / k_B T \right] \quad (2-37)$$

である。式(2-36)は一軸異方性と同じ対称性をもつエネルギーであり、j 粒子のからの影響で i 粒子の異方性エネルギーに加わった異方的相互作用エネルギーとみなすことができる。したがって i 粒子がもつ全異方性エネルギー E_i は、粒子自体の異方性エネルギーに周囲の粒子からの相互作用エネルギーを加えた形で書けるので、

第2章

$$E_i \approx -(E_{Bi} + KV) \cos^2 \theta_i \quad (2-38)$$

となる。ここで E_{Bi} は $E_{Bi,j}$ を j に関して最近接粒子数分の総和をとったもので最近接粒子数を n とおけば

$$E_{Bi} = \sum_j E_{Bi,j} = n\varepsilon(3\hat{z}^2 - 1)L\left[\varepsilon(3\hat{z}^2 - 1)/k_B T\right] \quad (2-39)$$

となる。

以上より粒子の有効異方性障壁 E_i を用いて超常磁性の緩和時間を考えると

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_i}{k_B T}\right] = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_B T} + \frac{E_{Bi}}{k_B T}\right] \quad (2-40)$$

となる。粒子間相互作用が弱い場合は $x \ll 1$ より $L[x] \sim x/3$ という近似を用いて

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_B T} + \frac{n\varepsilon^2(3\hat{z}^2 - 1)^2}{3k_B^2 T^2}\right] \quad (2-41)$$

という記述が得られる。また、相互作用が強い場合 ($x > 2$)、 $L[x] \sim 1 - 1/x$ という近似から

$$\tau = \tau_0 \exp[-n] \exp\left[\frac{KV}{k_B T} + \frac{n\varepsilon(3\hat{z}^2 - 1)}{k_B T}\right] \quad (2-42)$$

と書ける。

第2章

(2) Mørup-Tronc (MT)モデル

図 2.5 のようにある z 軸方向を磁化容易軸とする粒子 i の磁気モーメントを \mathbf{m}_i 、そこに働く周囲の粒子からの磁気双極子磁場 \mathbf{H}_i とおく。 \mathbf{H}_i は容易軸に対し角度 ν をなしており xz 平面内にあるとする。一方 \mathbf{m}_i の xy 平面への射影成分が x 軸となす角を φ 、 \mathbf{m}_i と容易軸のなす角を θ とする。

この様なときの磁気的エネルギーを考えると

$$\begin{aligned} E &= KV \sin^2 \theta - \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}_i \\ &= KV \sin^2 \theta - m_i H_i (\sin \theta \cos \varphi \sin \nu + \cos \nu \cos \theta) \end{aligned} \quad (2-43)$$

となる。ここで $h = m_i H_i / 2KV \ll 1$ という条件のもとこのエネルギーの最小値を考える。相互作用が非常に弱いため、エネルギー最小値と最大値はそれぞれ $\theta = 0$ 、 $\pi/2$ 付近にあることが予想される。式(2-43)を最小とする φ の値は 0 なので、 $\varphi = 0$ として式(2-43)を θ に関して微分を行うことでエネルギーを最小とする θ を求める。 h は非常に小さいので h の 2 次以上の項を無視すると、エネルギーを最小とする θ は $\sin \theta = h \sin \nu$ を満たすときである。したがってエネルギー最小値は

$$E_{\min} = -KV \left[h^2 \sin^2 \nu + 2h \cos \nu \right] \quad (2-44)$$

となる。次に φ を固定して、 $\theta_0 = \theta + \pi/2$ とした座標系で $\theta_0 = 0$ 付近でエネルギー最大値を計算する。まえと同様の手順で計算すると $\cos \theta = -\sin \theta_0 \sim -h \cos \nu$ のとき系のエネルギーは最大となり、その時のエネルギーは

$$E_{\max} \approx KV \left[1 + h^2 \cos^2 \nu - 2h \cos \varphi \sin \nu \right] \quad (2-45)$$

である。求めたエネルギーの最大値と最小値の差からエネルギー障壁 ΔE を求めると

$$\Delta E(\nu, \varphi) = E_{\max} - E_{\min} \approx KV \left[1 + h^2 + 2h(\cos \nu - \cos \varphi \sin \nu) \right] \quad (2-46)$$

となる。このエネルギー障壁を用いて反転確率 $f(\nu, \varphi)$ を表すと

$$f(\nu, \varphi) = (2\pi\tau_0)^{-1} \exp \left[-\frac{\Delta E(\nu, \varphi)}{k_B T} \right] \quad (2-47)$$

と書ける。

磁気双極子磁場 \mathbf{H}_i は周囲にある多くの粒子からの寄与であり、時間とともにその大きさや方向は変化する。しかし、粒子の磁気モーメント反転時間は非常に短いため、反転中に磁気双極子磁場は変化しないものと近似して以下計算を続ける。

$\alpha = KV/k_B T$ 、 $\beta = m_i H_i / k_B T$ としてエネルギー障壁 ΔE を書きなおすと

$$\Delta E(\nu, \varphi) / k_B T = \alpha(1 + h^2) + \beta(\cos \nu - \cos \varphi \sin \nu) \quad (2-48)$$

第2章

であり、 $\beta \ll 1$ という条件のもと反転確率を計算すると

$$f(\nu, \varphi) = (2\pi\tau_0)^{-1} \exp[-\alpha(1+h^2)] \left[1 - \beta(\cos \nu - \cos \varphi \sin \nu) + \frac{\beta^2}{2}(\cos \nu - \cos \varphi \sin \nu)^2 \right] \quad (2-49)$$

となる。ここまで φ を固定して計算してきたが、全反転経路の寄与を考えるため φ に関して積分すると

$$f(\nu) \approx \tau_0^{-1} \exp[-\alpha(1+h^2)] \left[1 - \beta \cos \nu + \left(\frac{\beta}{2}\right)^2 (1 + \cos^2 \nu) \right] \quad (2-50)$$

となる。双極子磁場は全方向に向いているので角度 ν に関して立体角をとって磁気双極子磁場の全方向平均を計算すると

$$f \approx \tau_0^{-1} \exp[-\alpha(1+h^2)] \left[1 + \frac{1}{3} \langle \beta^2 \rangle \right] \quad (2-51)$$

が得られる。再び $\beta \ll 1$ という条件を用いれば、緩和時間 τ は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \exp \left[\alpha - \frac{\langle \beta^2 \rangle}{3} \left(1 - \frac{3}{4} \alpha^{-1} \right) \right] \\ &= \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_B T} - \frac{m^2 \langle H_i^2 \rangle}{3k_B^2 T^2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{k_B T}{KV} \right) \right] \end{aligned} \quad (2-52)$$

これにより、メスbauer分光測定からブロッキング温度を見積もるような低温条件 ($k_B T/KV \ll 1$) では相互作用により緩和時間が短くなる記述が得られた。

Mørup らによれば、このモデルは $h \ll 1$ 、 $\beta \ll 1$ という条件でのみ適用可能であるとしたが、後のコンピュータシミュレーションによる計算結果から、この記述は $h \sim 0.3$ まで有効であることが確かめられた[2.11]。

また Mørup らは h が非常に大きい場合、ナノ粒子系は磁気秩序相となるため、超常磁性を基本としたこのモデルは適用できないとした。

第2章

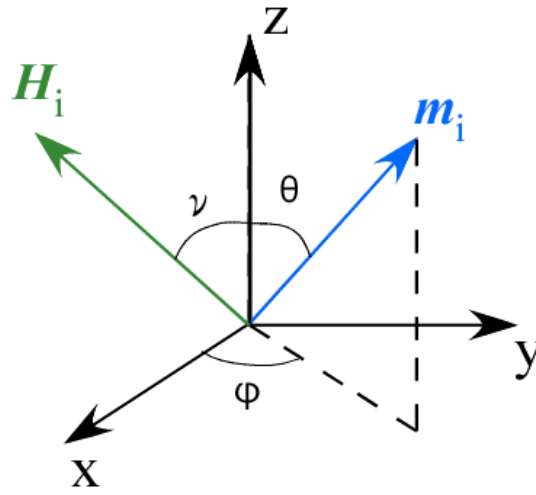


図 2.5 MT モデルにおける座標系

2.3 粒子間協力現象

前節で説明した2つのモデルは超常磁性を基本として、粒子間相互作用の項を超常磁性記述するモデル中に加えることで、相互作用が強いナノ粒子系の磁氣的ダイナミクスを説明するもであった。しかし、近年の高密度なナノ粒子系の研究から、粒子間相互作用が非常に強いときの低温での磁氣的挙動は超常磁性のブロッキング現象というよりも、ある種の磁気秩序が生じているような振舞いに近いことが分かってきた。このような粒子間の磁気双極子相互作用により生じる磁性ナノ粒子系の磁気秩序現象は超常磁性を含めて”Supermagnetism”と呼ばれる新たな磁性の分野を形成し、近年盛んに研究が行われている。

2.3.1 磁性ナノ粒子系における磁気秩序

粒子間相互作用として磁気双極子相互作用のみを考慮した3次元立方格子系では、ある転移点以下で粒子の磁気モーメントが秩序配列した相が存在する[2.12]。単純立方格子では系の基底状態はアンチフェロ配列であり、面心立方(fcc)、体心立方(bcc)格子の場合フェロ配列が最安定状態となる。また、双極子モーメントが鎖状に連なった dipole chain 構造もある種のフェロ配列構造であるといえる。一方で粒子の位置関係がランダムに分散している場合、ナノ粒子系の秩序相はスピングラスと同様の振る舞いを示す。このような強磁性ナノ粒子の磁気モーメントがスピングラス的な磁気秩序をもつ現象は、強磁性ナノ粒子系が常磁性的に振舞う超常磁性(superparamagnetism)からのアナロジーでスーパースピングラス(superspin glass)と呼ばれている。

通常の磁性体では原子の磁気モーメントが数ボーア磁子しかないため磁気双極子相互作用による磁気秩序の転移温度は1 K以下となってしまう。しかし、強磁性ナノ粒子系では個々のナノ粒子の磁気モーメントは非常に大きいため、数10 Kから100 Kを超える温度で磁気秩序が生じ得る。

粒子間距離が一様に配列した磁気双極子系の転移温度は、その磁気双極子モーメント m 、隣接距離 d を用いて

$$T_C = a_0 T_{dip} = \frac{a_0}{k_B} \frac{m^2}{4\pi\mu_0 d^3} \quad (2-53)$$

と見積もられる。ここで a_0 は磁気双極子相互作用の温度換算値 $T_{dip} = E_{dip}/k_B$ と転移温度を結びつけるパラメータである。粒子間距離がランダムな分布もっている系の転移温度の見積は、粒子間距離の分布を考慮する必要があるため複雑であると考えられる。しかし、スピングラスモデルとの比較から、粒子間距離がランダムな系においても平均粒子間距離 d を用いて式(2-53)と同様に転移温度を見積もることができる[2.13]。

第2章

現在まで強磁性ナノ粒子系の a_0 の値としては様々な値が報告されているが、概ね 0.5～5 という値になる。過去の報告では、ナノ粒子の種類や測定時のサンプルの状態、測定方法などが異なる上、粒径や粒子の磁気モーメントの分布をあまり正確に議論出来ていないものもあり、様々な報告の磁気双極子相互作用の大きさ T_{dip} を一様に比較することはできない。その様なことを考慮すると現在まで報告されている a_0 の値の幅は比較的小さく、磁気双極子相互作用系の転移温度はある一定の値 a_0 を用いて式(2-53)の様に記述できると考えられる。表 2-1 に過去のいくつかの T_c や T_{dip} 、 a_0 などの報告例をまとめる。

表 2.1 実験により見積もられた強磁性ナノ粒子系のパラメータ

Material	D [nm]	μ [μ_B]	ϕ [vol%]	T_{dip}	T_c	a_0	Ref.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	9	2.5×10^4	0.6	5	12	2.4	[2.14]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	9	2.5×10^4	6	51	82	1.6	[2.14]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8	1.2×10^4	17	60	45	0.75	[2.15]
$\alpha\text{-FeC}$	4.7	1.7×10^4	5	25	40	1.6	[2.16]
$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	6	1.8×10^4	2.5	45	70	1.6	[2.17]

以上のように強磁性ナノ粒子系のような磁気双極子相互作用系では、双極子相互作用に起因する秩序相の存在が考えられている。しかしながら、ナノ粒子系では粒径や磁化の分布、または低温での粒子自体のブロッキング現象などが存在するため、個々の粒子の磁氣的振る舞いと協力現象を完全に区別することは非常に困難であるといえる。

第2章

2.3.2 スピングラス

本研究の中心であるスーパースピングラスは、スピングラスと非常に類似した磁氣的挙動を示す。そこで、本節からは一般的なスピングラスの発生機構や実験的特徴について説明する。

1972年に Cannella と Mydosh が非磁性金属 Au に不純物として磁性原子 Fe を加えた合金 AuFe に対して低磁場低周波数交流磁化率の測定を行い、磁化率がある温度で相転移を示唆するようなピーク（カスプ）を示すことを見いだした[2.18]。これがスピングラスの実験的研究の起源であり、その後、同様に非磁性金属中に磁性原子を希薄に混入させた合金として、AgMn や CuMn など研究され、これらの様な合金のスピングラスはカノニカルスピングラスと呼ばれている。その他にも、絶縁体の磁性体で強磁性を示す結晶と反強磁性を示す結晶の中間の濃度比を持つ混晶でカノニカルスピングラスと同様の磁性が観測され、これは frustrated スピングラス、あるいは近接相互作用スピングラスと呼ばれている。

スピングラスは強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用がランダムに混ざったような磁性体であり、長距離秩序の無いランダムなスピン配列を持つ。それ以外にもスピングラスの特徴的な性質として磁化の緩和が冷却後の待ち時間の長さに依存するエイジング現象が存在することが知られており、これに対する理論的およびコンピュータシミュレーションによる研究が盛んになされている。このエイジング現象は平均場、およびドロップレット描像により説明されてきたが、その確固とした理論は未だに確立されておらず、今後更なる研究が必要とされている。

2.3.3 スピングラスの発生機構

1975年、Edwards と Anderson は希薄磁性合金中のスピン間において、あるスピン対にはスピンの向きを平行にそろえようとする強磁性相互作用が、別のスピン対にはスピンの向きをお互いに反平行に向けようとする反強磁性相互作用が働いている点に注目して、強磁性と反強磁性の相互作用が空間的にランダムに入り混じった磁性体における新しい相転移の理論を展開した。ランダム磁性体であるスピングラスの発生機構は、フラストレーションとランダムネスによって特徴付けられる。今、図 2.6 のような強磁性相互作用（実線）と反強磁性相互作用（点線）が混合した系を考える。図 2.6 右下の原子に注目すれば、このスピンにはひとつの強磁性相互作用と2つの反強磁性相互作用が働いている。この時、右下のスピンは反転しても働く相互作用の量は変わらず、どのように向いても全ての相互作用のエネルギーを最低にすることが出来ない。この様に全ての相互作用を満足するようなスピン配列が不可能となる状況をフラストレーションという。この時、図 2.6 のスピンとその周りのスピンはエネルギーが最も低くなるようにランダムな向きに凍結する。この磁気秩序をスピングラス秩序という。

強磁性相互作用と反強磁性相互作用がランダムに配置するようなスピングラスでは、図

第2章

2.7のようにフラストレーションがランダムに分布することになる。図2.7においてある1つのスピンの注目すると、そのスピンを反転させてもエネルギーは変わらない。また周囲の4つのスピンを全部反転させても同様であり、さらに中央の16個のスピンを反転させてもやはりエネルギーは変わらない。このようにスピンやスピン集団の反転に対して、エネルギーが不変に保たれるようなスピン配置が安定状態として多数存在することになる。もし、フラストレーションは存在するがランダムネスが存在しないような場合を考えるとスピン反転によりエネルギーが不変に保たれるような状態がランダムネスがあるときほど多くは存在しないことが分かる。この様に多くの安定状態を作るために必要なものがランダムネスであり、相互作用のフラストレーションに並ぶスピングラス秩序発生のための重要な条件とされている。

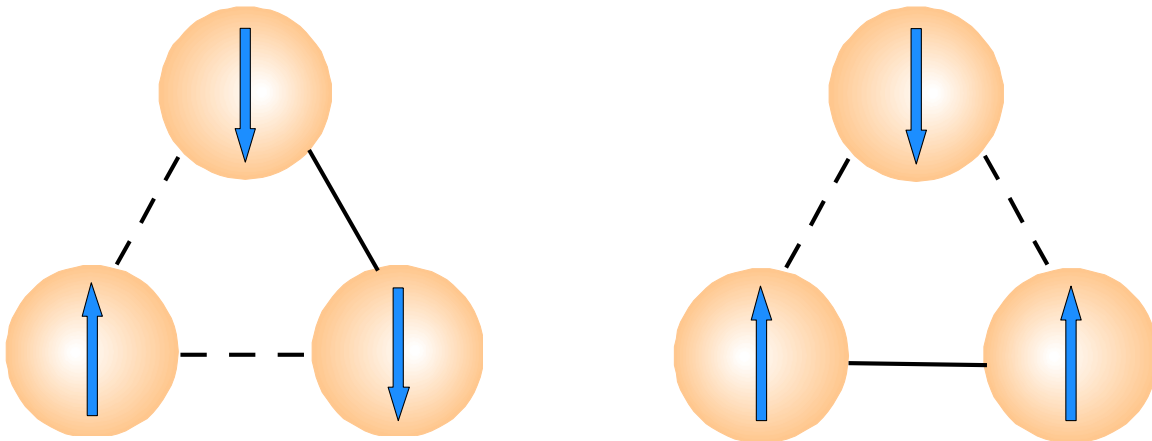


図 2.6 フラストレーション

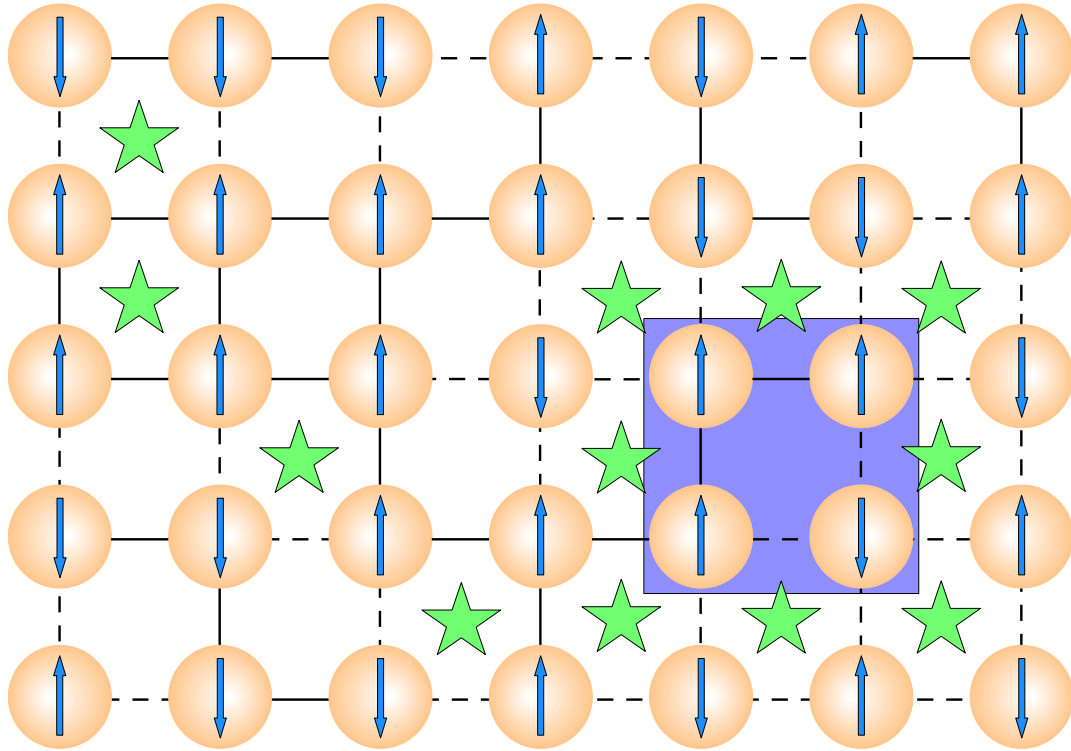


図 2.7 ランダムネス

2.3.4 スピングラスの実験的特長

これまでに実験的に様々な手法でスピングラスの研究が行われているが、ここでは典型的なスピングラスの特徴を説明する。

2.3.2 節で触れたように、スピングラスの交流磁化率 χ_{ac} はスピングラス凍結温度 T_g において鋭いカusp状のピークを示す。この磁化率の特徴は外部磁場の大きさに敏感であり、印加する磁場が大きいほどカuspは鈍ってなだらかになる。また、 χ_{ac} は交流磁場の周波数 f に依存することが分かっており[2.19]、周波数の増加と共に χ_{ac} は T_g 付近およびそれ以下の温度で減少し、 T_g は上昇する。

スピングラスの磁化率のもう一つの大きな特徴はスピングラス凍結温度 T_g における非線形磁化率の発散である。一般に自発磁化を持たない磁性体に外部磁場 H を印加すると誘起される磁化 M は

$$M = \chi_0 H + \chi_2 H^3 + \chi_4 H^5 + \dots \quad (2-54)$$

のように表される。 χ_0 は線形磁化率、 χ_2 、 χ_4 は非線形磁化率といわれる。都らのグルー

第2章

プの報告によると[2.20]、 χ_0 が極大となる温度 T_g において χ_2 は逆べきで負に発散する。これらの結果はスピングラス凍結温度 T_g における常磁性相からスピングラス相への相転移を示唆する現象である。

直流磁化率の温度依存性の模式図を図 2.8 に示す。 $T < T_g$ では零磁場冷却磁化 χ_{ZFC} と磁場中冷却磁化 χ_{FC} は一致せず、 χ_{FC} は温度にあまり依存せずほぼ一定値となる。また、 χ_{ZFC} は T_g でカusp状のピークを示し $T > T_g$ で χ_{FC} と一致する。このような冷却過程の違いによる温度履歴現象は全てのスピングラス、および NiMn のような常磁性相から強磁性相を経てスピングラス相へ転移するリエントラントスピングラスに共通する特徴であり、この履歴が始まる温度がスピングラス転移温度に相当する。

次に、スピングラスにおける磁化の長時間緩和現象について説明する。スピングラスの緩和は極めて遅く、通常バルクサイズの系では平衡状態まで緩和過程を観測することはできない。また、緩和過程を測定するまでに系が経由した温度や磁場の履歴により緩和の様子は変化する。緩和現象については近年、特にエイジング現象が注目されている。図 2.9 にエイジング現象の模式図を示す。最初にスピングラスを転移点以下まで急冷し ($t=0$)、その後 $t=t_w$ まで待った後、微小な磁場 h をかけて磁化の緩和を測定する。緩和曲線は待ち時間に依存し、 M の対数スケールでの時間微分量である緩和率 $S(t)=dM/d\log t$ に着目すると、 $S(t)$ はちょうど $t \sim t_w$ あたりでピークを示す。これがエイジング現象と呼ばれるスピングラス磁性特有の履歴現象である。

スピングラスの緩和過程は、冷却後の待ち時間以外にも系が経た温度や磁場の履歴により影響を受ける。系の温度を一定の速さである温度まで下げ待ち時間を加えず測定した磁化の温度依存性を基準とし、次に温度を下げる過程で転移点以下のある温度で系をエイジングさせる。すると系の磁化は基準曲線からずれて減少するが、その後降温を続ければ磁化は元の基準曲線に戻る。しかし、再び温度を上昇させると、降温過程で一時停止を行った温度で極小を示す。この現象はメモリー・若返り効果と呼ばれている[2.21]。

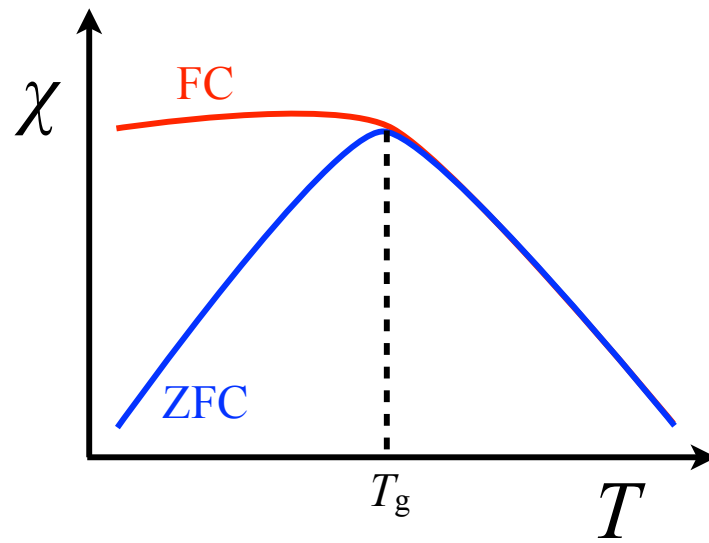


図 2.8 スピングラスの磁化の温度依存性

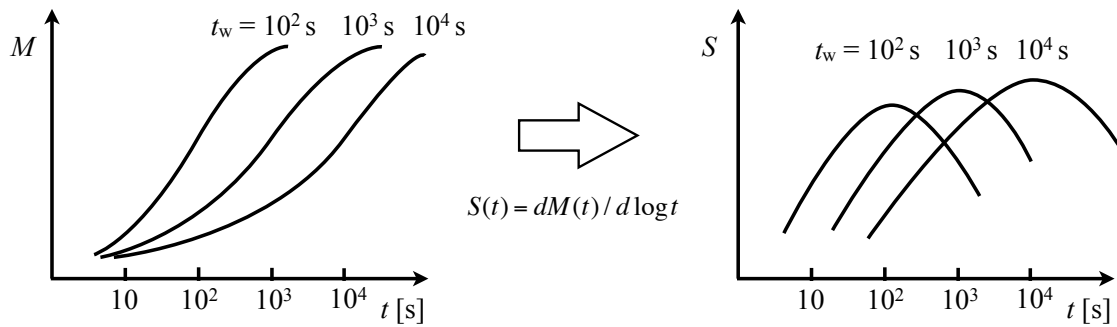


図 2.9 エイジング現象

第2章

2.3.5 リエントラントスピングラス

スピングラスの中には常磁性相からスピングラス相へ転移するものだけではなく、高温側で常磁性相から強磁性相へ転移し、さらに低温で強磁性相からスピングラス相へと2度の磁気転移を生じるものが存在する。このようなスピングラスはリエントラントスピングラスと呼ばれ、主に NiMn[2.22], AuFe[2.23], $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [2.24]などで観測される。

図 2.10 に典型的なリエントラントスピングラスの磁化の温度依存性の模式図を示す。高温領域から温度を下げてゆくとある温度 T_c で常磁性相から強磁性相への磁気転移が起こり、磁化の温度依存性が一定となる領域（磁化のプラトー）が現れる。その後、スピングラス転移点 T_g において強磁性相からスピングラス相へのリエントラント転移が起こり ZFC 磁化と FC 磁化に差が現れるようになる。このリエントラントスピングラスの強磁性相ではエッジング現象などスピングラスと同様の熱履歴現象が観測されることが知られている[2.25]。これはリエントラントスピングラスにおける強磁性相が一般の強磁性物質が示す強磁性相とは本質的に異なることを意味している。リエントラントスピングラスの強磁性相の低温側では強磁性とスピングラスが共存する混合相が存在すると考えられている。このような混合相の存在は NiMn やアモルファス FeMn[2.26]に対する偏極中性子散乱や磁気測定などで確かめられている。一方、FeAl[2.27]では上記の様な磁気転移とは異なり、強磁性相の低温側で強磁性秩序が壊れて純粋なスピングラスを示す相に転移することが示唆されており、その磁気転移はスピングラスで議論される平均場モデルとは異なるランダム磁場モデルによって説明されている。以上のことからリエントラントスピングラスにおいて低温で観測されるリエントラント転移に関してはいまだ統一的な解釈が得られていないと言える。

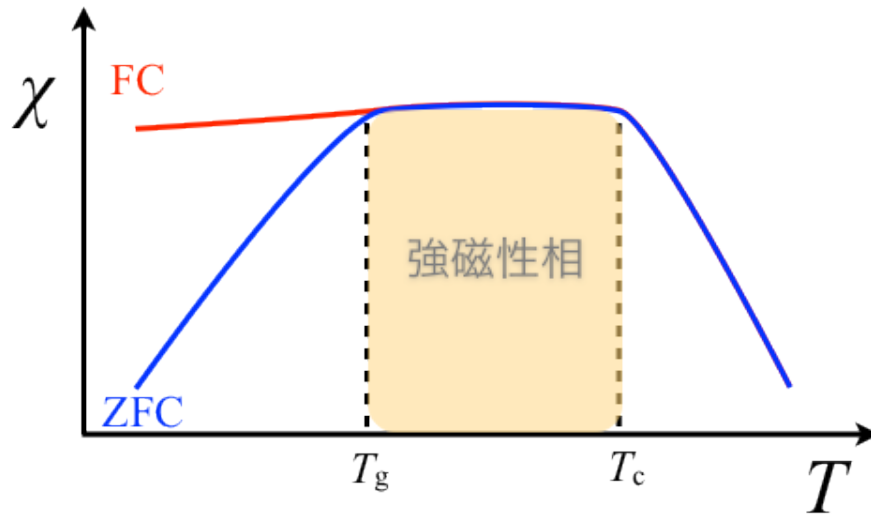


図 2.10 リエントラントスピングラスの磁化の温度依存性

2.3.6 相転移と臨界挙動

相転移現象の特徴的な振る舞いは式(2-55)で表せる自由エネルギーの特異点として現れる。

$$F = U - TS \quad (2-55)$$

この自由エネルギー F の1次微分量が相転移点で不連続点を生じる場合、その相転移点は1次相転移と呼ばれ、2次微分もしくはそれより高次の微分量にとびが生じるような転移は2次相転移と呼ばれる。多くの磁気的な相転移は2次相転移であり、オーダーパラメータにより特徴付けられる。高温の無秩序な相ではオーダーパラメータの値は0であり、転移点以下の秩序相では自発的対称性の破れによりオーダーパラメータは0でない有限の値をもつ。強磁性体においてはオーダーパラメータに当たる量は系の磁化であり、反強磁性体の場合は副格子磁化となる。

一方で、全温度領域において自発磁化を生じないスピングラスでは、Edwards と Anderson により式(2-56)で表すような自己相関関数の時間平均値がオーダーパラメータとして提案された[2.28]。

$$q_{EA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{s}_i(0) \cdot \mathbf{s}_i(t) \rangle \quad (2-56)$$

第2章

また相転移点近傍ではある物理量が式(2-57)で定義される還元温度 ε のべき乗則に従うことが知られている。

$$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (2-57)$$

この様なべき乗則の指数は臨界指数と呼ばれ、相転移現象を分類する重要な量である。転移点 T_C の値は類似した系であっても、系のミクロスコピックな差異に大きく左右されるが、臨界指数の値はいくつかの重要なパラメータにのみ依存し基本的にユニバーサルな値となる。短距離相互作用からなる系では、この臨界指数のパラメータとなるのは空間次元 d とオーダーパラメータの対称性である。この”universality classes”という考えかたは繰り込み群論の必要な所産であると言える [2.29]。例えば強磁性体を例にとると、Ising 系と Heisenberg 系は異なる universality class に属し、2次元 Ising 系では有限の温度で相転移が生じるが、Heisenberg 系で転移は起こらない。表 2.2 に強磁性体におけるいくつかの臨界指数とそれと関連する物理量をまとめる。

表 2.2 臨界指数と関連する物理量

Zero-field specific heat	$C \propto \varepsilon ^{-\alpha}$
Order parameter	$q \propto (-\varepsilon)^\beta$
Correlation length	$\xi \propto \varepsilon ^{-\nu}$
Order parameter susceptibility	$\chi \propto \varepsilon ^{-\gamma}$

スピングラス転移点 T_g 近傍では、スピングラス系の磁氣的ダイナミクスは臨界揺動により説明される。 T_g 付近の温度では相関長

$$\xi \approx L_0 |\varepsilon|^{-\nu} \quad (2-58)$$

を下回るような長さスケールの領域は臨界揺動に支配される。ここで L_0 はスピン間距離などのミクロスコピックな長さスケールである。この相関長は式(2-59)のように、相関領域の反転時間 τ と関係する。

$$\tau \approx \tau_* \left(\frac{\xi}{L_0} \right)^z \approx \tau_* |\varepsilon|^{-z\nu} \quad (2-59)$$

ここで τ_* は原子スピンや粒子の磁気モーメントの反転時間などのミクロスコピックな時間スケールである。転移点 T_g 以上では、 ξ より大きな長さスケールの領域で系は平衡状態

第2章

にありその磁氣的振る舞いは常磁性的である。これは時間スケールでも同様に考えられ、 τ より長い時間スケールで系を観測すれば系は常磁性的に見える。転移点以下の領域では ξ や τ 以下の小さなスケールでは系の挙動は臨界揺動に支配され、それより大きなスケールの磁氣的挙動は局所的な安定領域(ドロップレット)の熱活性過程を考えるドロップレットモデル[2.30-31]により説明される。

2.3.7 スーパースピングラス

粒子の位置関係や磁化容易軸の配向性が完全に制御されたナノ粒子集合体の作製は、近年でこそ少しずつ可能になってきたが未だ非常に困難である。そのため、古くから粒子間相互作用の強い系の磁性の研究は磁性粒子をコロイド状にして分散剤中に分散させた磁性流体などで行われてきた。その様な系はナノ粒子の位置関係や磁化容易軸の向き、また、粒子間の磁氣的相互作用の強さや向きも不規則なランダム系である。粒子同士の距離が十分大きいなどの理由から、粒子間の磁氣的相互作用が無視できる場合、ナノ粒子集合体の磁氣的振る舞いは前述した超常磁性の理論モデル(Néel-Brown モデル)でよく説明できる。しかし、粒子密度が高い系を考えると、粒子同士の距離が近づくことで粒子間には磁気双極子相互作用が強く働くようになり、系全体の磁氣的振る舞いにも変化が生じる。

磁性粒子の位置や磁化容易軸方向が不規則なランダム系において、粒子同士の磁気双極子相互作用が、粒子の異方性エネルギーに比べて無視できないほど大きくなると、粒子同士の位置関係や磁化容易方向のランダムネスと、そこから生じる磁気双極子相互作用のフラストレーションからナノ粒子系全体がスピングラスとよく似た振る舞いを示すことが知られている。そのような磁性をスーパースピングラスと呼ぶ。スーパースピングラスは通常の超常磁性とは異なり、スピングラスに特徴的な磁化の温度依存性、エイジング現象、メモリー効果などの現象を示し、スピングラスと等価に扱える可能性がある系として、注目されている。

2.3.8 スーパースピングラスの実験的特徴

現在まで様々な手法により高密度磁性ナノ粒子系の磁性とスピングラスとの等価性が検証されている。本節ではスーパースピングラスで見られる主な実験的特徴についてまとめる。

(i) 磁化の温度依存性

スーパースピングラスの磁化率の温度依存性はスピングラスと非常に似ている。スピングラスでは磁場中冷却(FC)後と零磁場冷却(ZFC)後の磁化率とで温度依存性が異なることが知られている。転移点以上での磁化率は一致するが、ZFC 過程での磁化率が転移点においてピーク示すのに対し、FC 過程での磁化率は転移点以下で若干低下するがほぼ変わらない

第2章

い。このような磁化率の特徴的振る舞いは、多くのスーパースピングラスにおいて報告されている[2.32]。一方、超常磁性においても低温でFC過程とZFC過程の磁化率に差が生じるが、超常磁性ではFC過程におけるブロッキング温度以下での磁化率に低下が見られず、低温までキュリー則と同様な上昇を見せる。Mamiyaらの研究[2.33]によれば、同様の窒化鉄ナノ粒子を用いて低温でスーパースピングラスとなる濃密な系と相互作用が十分弱い希薄な系を比較したところ、濃密な系は希薄な系に比べてZFC過程の磁化がピークを示す温度が高くなることが報告されている。

しかしながら、磁化の温度依存性の形だけでスーパースピングラスであるための十分条件が満たされるというわけではない。磁化の温度依存性にのみから超常磁性とスーパースピングラスを区別することは困難であると言える。

(ii) 臨界異常

前述したように磁化の温度依存性だけで両者を完全に区別することは難しい。しかし、超常磁性とスーパースピングラスとでは、前者がナノ粒子個々のブロッキングによる過渡現象であるのに対し、後者はスピングラス転移に伴う臨界現象である点が大きく異なる。スピングラスでは2.3.6節で説明した通り、相関領域の反転時間 τ が転移点近傍で発散的な臨界異常を示す。そのため、交流磁化率測定などを用いて観測時間スケールを変化させながら磁化の温度依存性を測定すると、ZFC曲線がピークを示す温度が測定周波数の低下(観測時間を長くする)とともに転移点に近付いてゆく。これは系が有限温度で相転移を示すことを示唆している。一方で超常磁性は、測定時間無限の極限では全温度領域にわたりキュリー則に従うはずであり、その温度依存性は $1/T$ であることから、0 Kに向かつて発散的な振る舞いをするように見えるはずである。このような長時間スケールの観測により見えてくる超常磁性とスーパースピングラスの違いは1998年のMamiyaらの実験により確かめられている[2.34]。

また、スピングラスでは非線形磁化率に臨界異常が見られる。系の磁化率 χ は非線形磁化率 χ_2 、 χ_4 、 \dots を用いて

$$\chi = \chi_0 + \chi_2 H^2 + \chi_4 H^4 + \dots \quad (2-60)$$

と表せる。スピングラスでは2次非線形磁化率 χ_2 は臨界指数 γ を用いて

$$-\chi_2 \propto \left(\frac{T - T_g}{T_g} \right)^{-\gamma} \equiv \varepsilon^{-\gamma} \quad (2-61)$$

と表せる。

一方、超常磁性において χ_2 は

第2章

$$\chi_2 = \frac{1}{45} nm \left(\frac{m}{k_B T} \right)^3 \quad (2-62)$$

であり、温度の-3乗に比例する。

(iii) Aging 現象

スーパースピングラスは通常のスピングラス同様、ZFC 課程において図 2.9 のような緩和率の待ち時間依存性 (Aging 現象) を示す。超常磁性ではゼロ磁場冷却である限り待ち時間中に系の磁気的状態は変化しないため、待ち時間依存性は現れない。故に Aging 現象は超常磁性では観測され得ず、超常磁性とスーパースピングラスを見分ける有力な手掛かりとなり得る。

以上の3点以外にもスーパースピングラスではスピングラス同様にメモリー・若返り効果も観測される。このメモリー効果に似た現象として、超常磁性に近い系でも磁場中冷却中にブロッキング温度以下の温度で磁場を切り、再び磁場をかけて冷却することで昇温時の FC 曲線が磁場を切った温度でステップ状の応答を示すことが Sun らにより発見された [2.35]。しかし、この磁場中冷却過程におけるメモリー効果は粒子の異方性に分布が存在するため起こる現象であり、スーパースピングラスのような相互作用由来の磁気的スローダイナミクスとは無関係であると考えられている。

第2章

2.3.9 超強磁性 (Superferromagnetism)

近年、いくつかのグラニュー材料で粒子間に強磁性的秩序が生じていることを示唆する実験結果が観測されている。この様な強磁性的秩序現象は、磁性粒子の磁気モーメント (super spin) をひとつの構成要素とする磁性の1種として、超常磁性 (superparamagnetism)、スーパースピングラス (superspin glass) と同様に超強磁性 (superferromagnetism) と呼ばれる。本節では Kleemann らにより見出された CoFe/Al₂O₃ discontinuous metal insulator multilayer (DMIM) 中で観測される超強磁性の特徴をまとめる。

図 2.11(a) は 0.44 mT で磁場中冷却した後、無磁場下で測定した熱残留磁化の温度依存性である [2.36]。磁化は 440 K 以下ではほぼ一定であるが、それより高温では減少しはじめ 520 K ではほぼゼロになる。この熱残留磁化の温度依存性はヒステリシス曲線の温度依存性とも対応しており、室温付近で観測されていた保磁力が 520 K を超えると消失することが観測された (図 2.11(b))。このことから CoFe(1.3 nm)/Al₂O₃ (3 nm) DMIM 試料は 510 K にキュリー点をもつ強磁性体と類似の性質を持つことが示唆されている。

また、X線光電子顕微鏡 (X-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) による磁区構造観察では [2.37]、アルニコ合金などで見られる様な層状の磁区構造が観測され、外部磁界によりその磁区構造が変化する様子が得られる。

これらに加えて超強磁性状態の CoFe(1.4 nm)/Al₂O₃ (3 nm) DMIM 試料ではスーパースピングラスとは異なる磁気的スローダイナミクスが観測される [2.38]。図 2.13 は 294 K で観測された超強磁性における熱残留磁化のエイジング現象である。待ち時間なしで熱残留磁化の緩和を測定すると、磁化曲線は 1000 s あたりで減少から上昇に転じる。これはスピングラスの熱残留磁化のエイジングでは見られない特徴である。しかし、この熱残留磁化の緩和が減少から上昇に転じる振る舞いは、冷却後待ち時間を加えると見られなくなる。これは超強磁性体中でスーパースピン自体の反転の他に強磁性ドメインの磁壁の移動に由来する別の緩和機構が存在するためであると考えられている。また磁場中冷却時におけるメモリー・若返り効果に関しても超強磁性はスピングラスと異なる振る舞いを見せる。スピングラスでは零磁場冷却時でも磁場中冷却時でも冷却途中で待ち時間を加えると、待ち時間を加えた温度での磁化率が減少する熱履歴が生じる。一方超強磁性では図 2.14 に示す通り、待ち時間を加えた温度で逆に磁化が上昇するスピングラスとは逆方向のメモリー効果が観測される。

以上の結果から CoFe ナノ粒子密度が高い CoFe/Al₂O₃ DMIM ではスピングラスとは明らかに異なる強磁性的な秩序が生じている。しかし、この強磁性的秩序は双極子相互作用のみで現れているわけではないと考えられている。高密度 CoFe/Al₂O₃ DMIM 中ではある程度の大きさを有する CoFe ナノ粒子以外に非常に小さい CoFe クラスタが存在する可能性がある。このような CoFe クラスタを介するトンネル交換相互作用が CoFe/Al₂O₃ DMIM 中で生じる強磁性的秩序を安定化させている可能性を Bedanta ら [2.37] は指摘している。そのため、この強磁性的秩序現象は通常の強磁性体中で生じている強磁性的秩序と本質的

第2章

に同様に交換相互作用を介した強磁性現象の一種と考えることもできるため、通常の強磁性に対する超強磁性の定義には未だ曖昧さが残っている。

一方で Luttinger と Tisza の計算[2.12]によれば、結晶格子状に配列させた磁気双極子系では面心立方格子あるいは体心立方格子中で強磁性の配列時のエネルギー状態が最安定になるとされている。したがって、単磁区構造を有する磁性ナノ粒子をその様な超格子状に配列させることができるのなら、双極子相互作用由来の強磁性秩序が実現する可能性がある。その様な超強磁性が実現した場合、それは従来までに観測されている強磁性とは根本的に発現機構が異なる新規な強磁性の秩序であり、超常磁性、スーパースピングラスの延長線上にある双極子間磁気秩序としての Superferromagnetism となることが予想される。

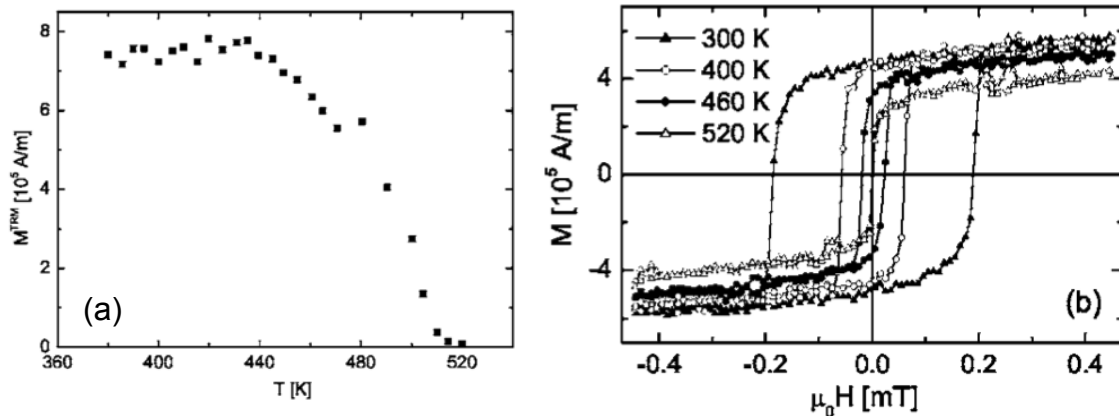


図 2.11 CoFe(1.3nm)/Al₂O₃ (3nm)の熱残留磁化とヒステリシス曲線の温度依存性

Reprinted figures with permission from S. Bedanta, O. Petracic, E. Kentzinger, W. Kleemann, U. Rücker, A. Paul, T. Brückel, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **72** 024419 (2005). Copyright (2005) by the American Physical Society.

第2章

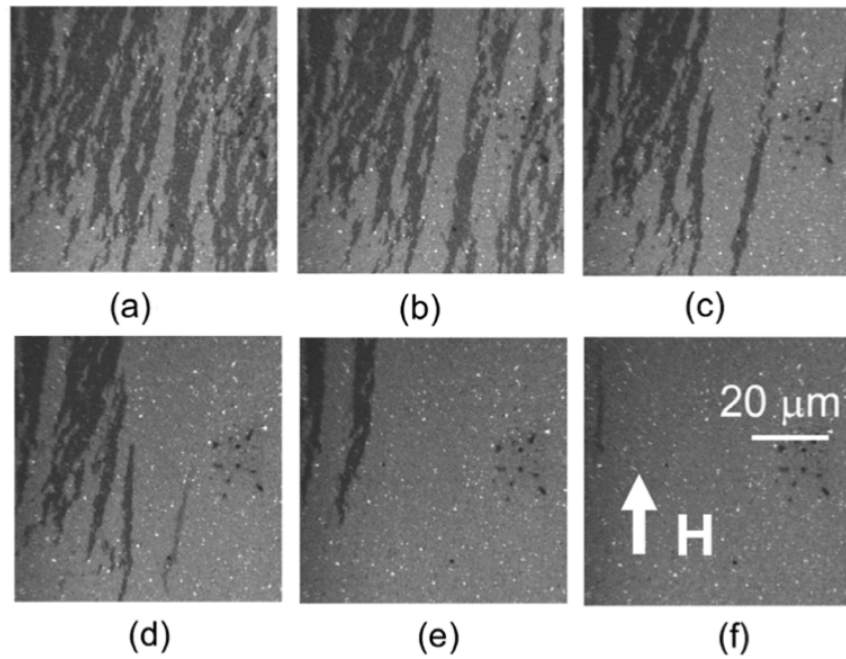


図 2.12 CoFe(1.3nm)/Al₂O₃ (3nm)の X-PEEM によるドメイン観察像

Reprinted figures with permission from S. Bedanta, T. Eimüller, W. Kleemann, J. Rhensius, F. Stromberg, E. Amaladass, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. Lett. **98** 176601 (2007). Copyright (2007) by the American Physical Society.

第2章

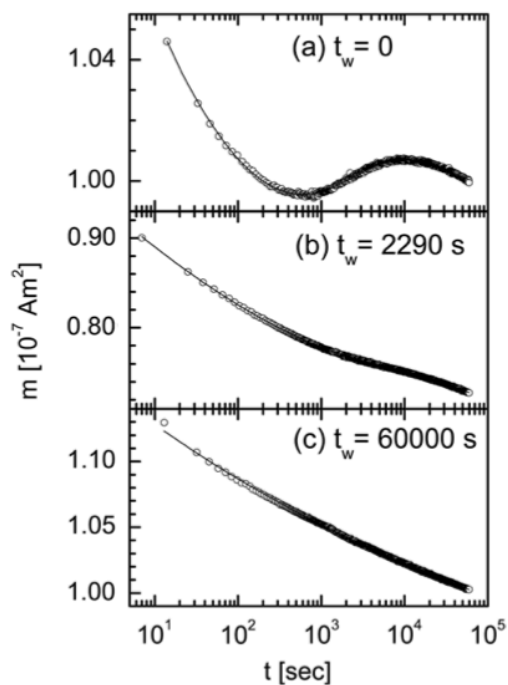


図 2.13 CoFe(1.4nm)/Al₂O₃ (3nm)の熱残留磁化におけるエイジング現象

Reprinted figure with permission from X. Chen, W. Kleemann, O. Petravic, O. Sichelshmidt, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **68** 054433 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.

第2章

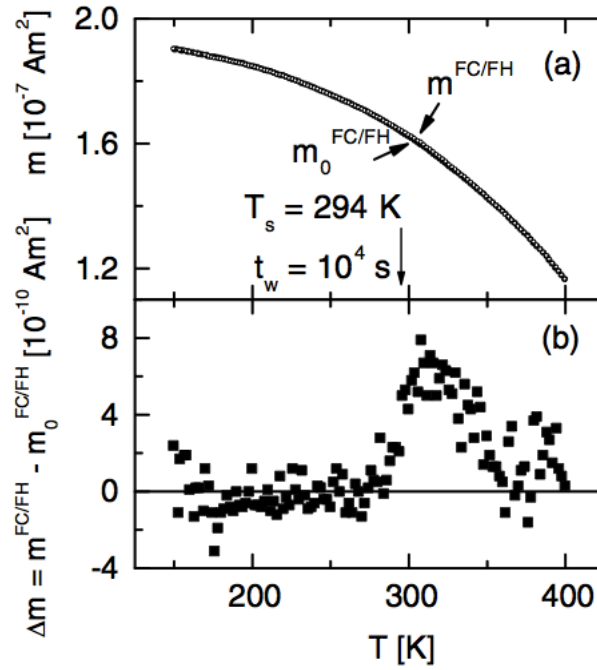


図 2.14 CoFe(1.3nm)/Al₂O₃ (3nm)の熱残留磁化におけるエイジング現象
 Reprinted figure with permission from X. Chen, W. Kleemann, O. Petracic, O. Sichelshmidt, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **68** 054433 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.

第2章

第2章の参考文献

- [2.1] W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. B **130** 1677 (1963).
- [2.2] 柳田博明, 微粒子工学大系 第1巻 基本技術, フジ・テクノシステム (2001).
- [2.3] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida and J. Rivas, J. Magn. Magn. Mater. **189**, 377 (1998).
- [2.4] S. Bedanta, W. Kleemann, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 013001 (2009).
- [2.5] M. R. Scheinfein, K. E. Schmidt, K. R. Heim and G. G. Hembree, Phys. Rev. Lett. **76**, 1541 (1996).
- [2.6] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism* (F. L. Malabar, : Krieger) 1964.
- [2.7] J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, IEEE Trans. Magn. **29**, 2658 (1993).
- [2.8] P. Perenè, E. Tronc, et al. Phys. Rev. Lett. **72**, 3278 (1994).
- [2.9] J. L. Dormann, F. D. Orazio, et al. Phys. Rev. B **53**, 14291 (1996).
- [2.10] S. Mørup, E. Tronc, Phys. Rev. Lett. **72**, 3278 (1994).
- [2.11] J. Z. Jiang, S. Mørup, T. Jonsson, P. Svendlindh, in: I Ortalli (Ed.), Proc. ICAME '95, SIF, Bologna, P.529 (1996).
- [2.12] J. M. Luttinger, L. Tisza, Phys. Rev. **70**, 954 (1946).
- [2.13] S. Mørup, Europhys. Lett. **28**, 671 (1994).
- [2.14] J. Zhang, C. Boyd, W. Luo, Phys. Rev. Lett. **77**, 390 (1996).
- [2.15] T. Jonsson, P. Nordblad, P. Svendlindh, Phys. Rev. B **57**, 497 (1998).
- [2.16] C. Djurberg, P. Nordblad, P. Svendlindh, M. F. Hansen, F. Bodker, S. Mørup, Phys. Rev. Lett. **79**, 5154 (1997).
- [2.17] H. Mamiya, I. Nakatani, J. Appl. Phys. **81**, 4733 (1997).
- [2.18] V. Cannella and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **6**, 4220 (1972).
- [2.19] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B. **23** 1384 (1981).
- [2.20] T. Taniguchi, H. Matsuyama, S. Chikazawa and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. **52** 4323 (1982).
- [2.21] K. Jonason, E. Vicent, J. Hammann, J. P. Bouchud, and P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **81**, 3243 (1993).
- [2.22] T. Sato, T. Ando, T. Watanabe, S. Itoh, Y. Endoh, and M. Furusaka, Phys. Rev. B. **48**, 6074 (1993).
- [2.23] T. Bitoh, T. Shirane, and S. Chikazawa, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2837 (1993).
- [2.24] R. Erwin, J. Sppl. Phys. **67**, 5229 (1990).
- [2.25] K. Jonason, J. Mattsson, and P. Nordblad, Phys. Rev. Lett. **77**, 2562 (1996).

第2章

- [2.26] I. Mirebeau, S. Itoh, S. Mitsuda, T. Watanabe, Y. Endoh, M. Hennion, and R. Papoular, Phys. Rev. B **41**, 11405 (1990).
- [2.27] S. Mitsuda, H. Yoshizawa, Y. Endoh, Phys. Rev. B **45**, 9788 (1992).
- [2.28] S. F. Edwards, P. W. Anderson, J. Phys. F. **5**, 965 (1975).
- [2.29] K. G. Wilson, Phys. Rev. B. **4**, 3174 (1971).
- [2.30] D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **38** 373 (1986).
- [2.31] D. S. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **38** 386 (1988).
- [2.32] L. Neel, Ann. Geophys. (C. N. R. S.) **5**, 99 (1949).
- [2.33] H. Mamiya, M. Ohnuma, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, No. 15, 3345 (2004).
- [2.34] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **80**, 177 (1993).
- [2.35] Y. Sun, and M. B. Salamon, et al. Phys. Rev. Lett. **91**, 167206 (2003).
- [2.36] S. Bedanta, O. Petravic, E. Kentzinger, W. Kleemann, U. Rücker, A. Paul, T. Brückel, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **72** 024419(2005).
- [2.37] S. Bedanta, T. Eimüller, W. Kleemann, J. Rhensius, F. Stromberg, E. Amaladass, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. Lett. **98** 176601 (2007).
- [2.38] X. Chen, W. Kleemann, O. Petravic, O. Sichelshmidt, S. Cardoso and P. P. Freitas, Phys. Rev. B **68** 054433(2003).

第3章

γ -Fe₂O₃/SiO₂ コアシェルナノ粒子集合体における スーパースピングラスの発現

3.1 緒言

前章で説明したスーパースピングラスは多くの磁性ナノ粒子集合体で報告されており、それが粒子間相互作用に起因することも知られている。しかしながら、スーパースピングラスの発現に必要な粒子間相互作用の大きさを定量的に評価した研究は未だ成されていない。その理由として、現在までの多くの研究が磁性流体やグラニュー材料など磁性粒子が非磁性マトリクス中にランダムに分散した系で行われており、粒子間距離やそれに依存する粒子間相互作用を定量的に扱いつらいといった問題があった。そのため高密度ナノ粒子集合体の研究では、粒子間距離の正確な制御や相互作用の定量評価は未だ不十分な段階にあり、高密度磁性ナノ粒子系の粒子間相互作用と磁気相の関係は十分に理解されていない。

そこで本章では、粒子一つ一つを均質なシリカの膜で覆うシリカコーティングを用いることで、粒子間距離が均一に制御された系を作成し、スーパースピングラスの発現に必要な粒子間相互作用の大きさを従来の研究以上に定量的に評価することを目的とする。この様な系であれば、磁性流体での問題点であった測定時の凝集状態の評価や、粒子間距離の定量評価が比較的容易であり、より純粹に粒子間相互作用とスーパースピングラスの関係を議論できるものと考えられる。

磁性ナノ粒子としては磁性流体などによく用いられ、スーパースピングラスの報告例も多い γ -Fe₂O₃ ナノ粒子を用いる。そのナノ粒子一つ一つに対して膜厚数 nm の SiO₂ でコーティングを施し集合体化させ、粒子同士の不均一な凝集が非常に少ない磁性ナノ粒子シリカ分散系をボトムアップ方式で作製した。

粒子集合体がスーパースピングラスであるか否かは、スーパースピングラス特有の磁気転移点の周波数依存性(critical slowing down)や転移点以下で観測される磁化緩和の長時間履歴現象（エイジング現象）の観測などにより議論する。

3.2 試料作製

3.2.1 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の合成(ホットソープ法)

本研究で用いる γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の合成には、Fe(CO)₅ の熱分解で生じた酸化鉄(Fe₃O₄) ナノ粒子を酸化剤により再酸化させる方法を用いる[3.1]。 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の具体的な作成手順は次の通りである。また、ナノ粒子作製実験の模式図を図 3.1 に示す。

- ① 反応溶媒となるジオクチルエーテル 10 ml に界面活性剤であるオレイン酸を 1.5 ml(4.56 mmol)加え、マグネット攪拌子で攪拌しながら加熱する。溶媒が 100 °Cに達したのち、鉄イオン源となる Fe(CO)₅ を 0.2 ml(1.52 mmol)加え、ジオクチルエーテルの沸点である 287 °Cまで 2~3 °C/min 程度の一定の昇温レートで温度を上げる。
- ② 反応溶液が 287 °Cに達したらその温度を 1 h 維持し還流を行う。このとき溶液中では酸化鉄微粒子核が生成し、溶液が黒色に変化する。
- ③ ヒーターをはずし溶液が室温まで冷えたら、酸化剤である(CH₃)₃NO を加える。超音波攪拌機によって溶液中に(CH₃)₃NO を溶解させたのち、Ar ガス中で 130 °Cまで溶液を加熱する。このとき内部の酸化鉄微粒子核はさらに酸化され、 γ -Fe₂O₃ 核が生成されて黒色だった溶液は茶色に変化する。
- ④ 2 h 酸化反応を行ったのち、再び溶液を 287 °Cまでゆっくり加熱し、還流状態を 1 h 維持して核成長を行う。このとき溶液は再び黒色となる。
- ⑤ ヒーターを切り、溶液が室温まで冷やしたのち大気開放して、反応後の溶液にエタノール約 40 ml を加え遠心分離を行う。黒色沈殿物と茶色の上澄みに分離させ、上澄みを捨てることで溶液中の未反応前駆体等を排除する。
- ⑥ 沈殿物にヘキサン 10 ml とオレイン酸 0.05 ml を加え超音波を用いてナノ粒子をよく分散させる。このとき加えた微量のオレイン酸が界面活性剤となりナノ粒子の分散性を高める。
- ⑦ ⑥のナノ粒子分散液にエタノール約 40 ml を加え遠心分離を行い、再び黒色沈殿物を得る。上澄みに残った余分な有機物や小さすぎる粒子は除去する。
- ⑧ 沈殿物にヘキサン 20 ml を加え、超音波で分散させた後、遠心分離を行い黒色の上澄み液を得て沈殿物は廃棄する。大きすぎる粒子はここで沈殿し、結果として粒径の揃ったナノ粒子を得ることが出来る。
- ⑨ 上澄み液にエタノールを 40 ml 加え遠心分離を行い、最終沈殿物を得る。ここで得られる単分散 γ -Fe₂O₃ ナノ粒子はヘキサンやトルエン等の無極性溶媒によく分散する。

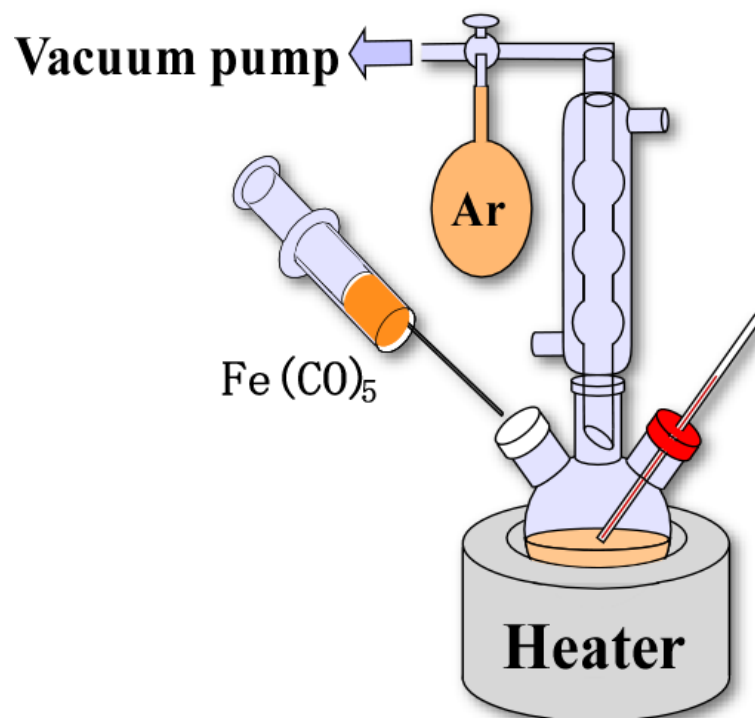


図.3.1 ナノ粒子作成装置の模式図

第3章

3.2.2 シリカコーティング

合成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子一つ一つをシリカでコーティングしたコアシェル粒子は、マイクロエマルジョン法とゾルゲル法を応用した手法を用いて作製する[3.2]。この方法の模式図を図 3.2 に示す。

- ① 前節で合成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子を約 1 mg/ml の濃度になるように、シクロヘキサン中によく分散させておく。
- ② シクロヘキサン 40 ml に界面活性剤である Igepal CO-520 を 2 ml 加え、超音波攪拌器を用いてよく攪拌したら、①で作った溶液を 2 ml 加えて震盪器でよく攪拌する。
- ③ ②で作製した溶液に 30%アンモニア水を 0.3 ml 加え超音波を用いてよく攪拌する。このとき、Igepal CO-520 がナノ粒子とアンモニア水を内包した逆ミセルを形成する。その後テトラエトキシシラン(TEOS)を 0.12 ml 加え、この反応液を 30 min から 12 h ほど震盪器により攪拌しておく。TEOS は反応液中で加水分解し、ナノ粒子表面の Igepal CO-520 の親水基を起点として重縮合反応を繰り返すことによって、ナノ粒子表面にシリカ膜が生成される。シリカ膜の厚さは反応時間の長さによって変化する。
- ④ 反応が終了した分散溶液に、メタノールを 5 ml、ヘキサンを 40 ml 加えて遠心分離し $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子を沈殿させる。
- ⑤ 上澄みを捨て残留物を除去したのち、沈殿したコアシェルナノ粒子をエタノール 20 ml 中に超音波を用いてよく分散させる。その後再びヘキサンを 40 ml 加え遠心分離することで、粒子表面に付着した余分な界面活性剤等を洗い流す。再分散と遠心分離を 2~3 回繰り返すことで得られた沈殿物が最終生成物のコアシェルナノ粒子となる。

磁気測定には得られたコアシェルナノ粒子を乾燥させて粉末化させた試料を用いた。

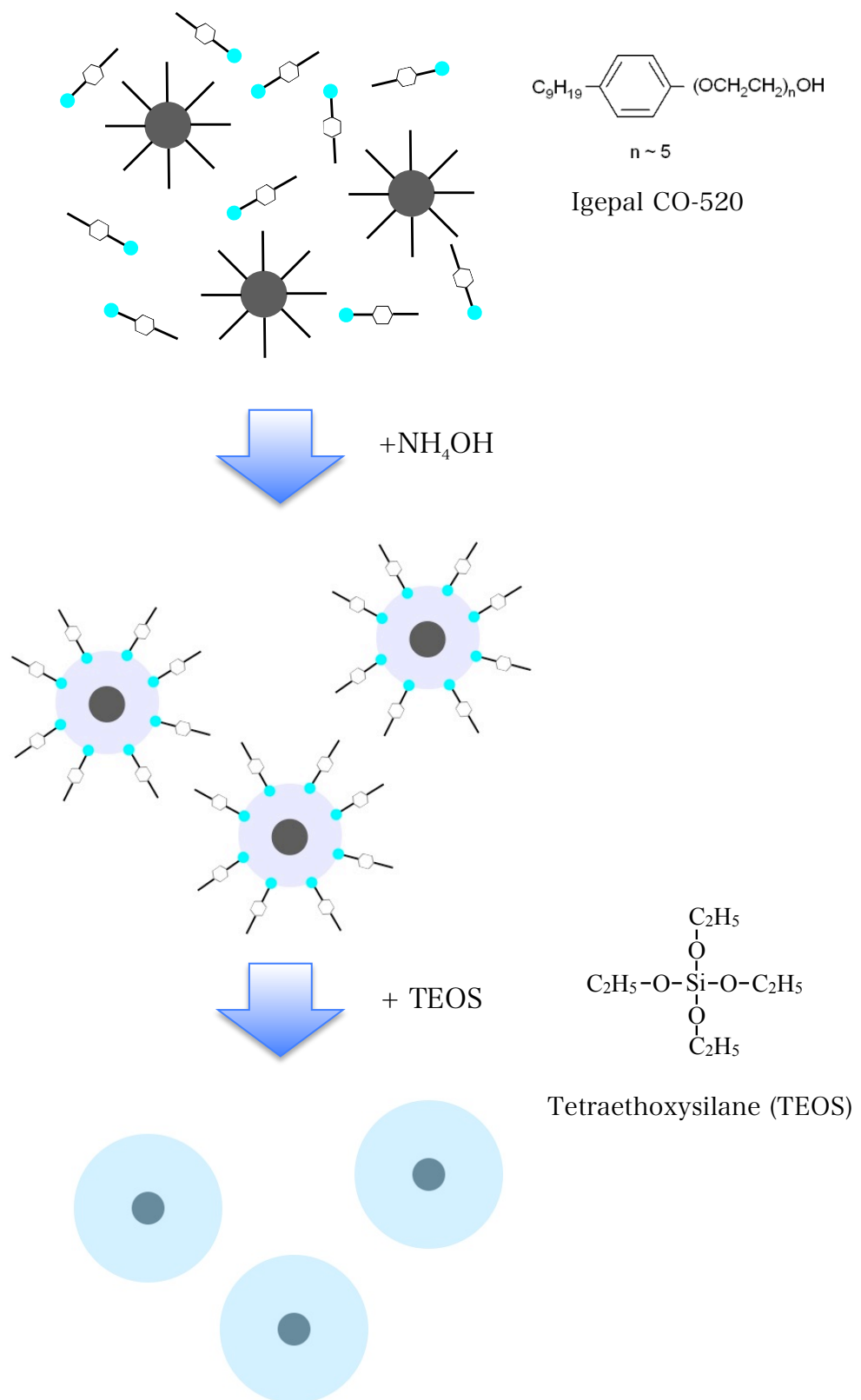


図 3.2 シリカコーティング

第3章

3.3 評価方法

3.3.1 TEM 観察

ナノ粒子の形状および粒径評価は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。プラスチック支持膜が貼られた TEM 観察用銅グリッドの上に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子はヘキサソールに、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ナノコアシェル粒子はエタノールにそれぞれ希薄に分散させた溶液を滴下し、分散溶媒を蒸発させることで TEM 観察用の試料とした。粒径分散を評価するために TEM 写真を用いてナノ粒子の粒径を測定し、その試料の平均粒径と標準偏差を求めた。用いた TEM の仕様は次のとおりである。

装置	: FEI 社製 TECNAI F20
分解能	: 格子像 0.10 nm、粒子像 0.19 nm
加速電圧	: 200 kV
倍率	: 20 ~ 1,800,000

3.3.2 磁気測定

磁気測定には超伝導量子干渉素子(Superconducting QUantum Interference Devices : SQUID)磁力計を用いた。試料ホルダーにはストローを用い、図 3.3 のように、粉末化した試料を PTFE チューブ内に詰め、ストロー片を用いて PTFE チューブをストロー内に固定した。試料の磁化は非常に大きいため、磁気測定時の PTFE チューブおよびストローの磁気的な寄与は十分小さいとして無視した。スピングラス特有の振る舞いは低磁場磁化率に多く現れる。そのため測定時は試料部の残留磁場をできるだけ低減し、コイルにより 1 Oe の微小な磁界を加えて測定を行った。用いた SQUID 磁力計の装置仕様と測定条件は次のとおりである。

装置	: Quantum Design 社製 MPMS XL-7
試料部残留磁界	: 0.02 Oe 以下 (Ultra Low Field option 使用時)
印加磁場	: 0 ~ 1 Oe (装置内コイルを使用)
測定温度	: 10 ~ 400 K

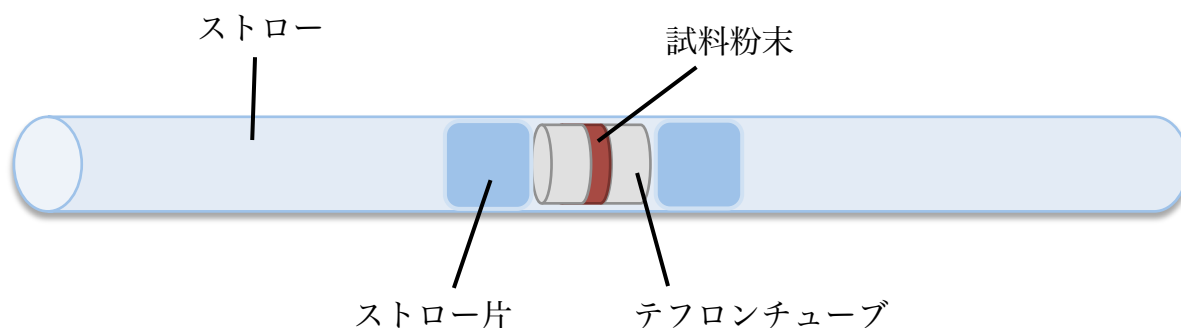


図 3.3 SQUID 測定用試料の模式図

3.4 実験結果および考察

3.4.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェル粒子の合成

合成された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の TEM 像を図 3.4(a)に、そこから得られた粒径分布を図 3.4(b)に示す。粒径が揃った単分散のナノ粒子が得られており、粒径分布をガウス関数でフィッティングした結果、平均粒径 11nm、標準偏差は平均粒径に対し 6.5%となった。

この粒子に対してシリカコーティングを行うことで、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ナノコアシェル粒子を作製した。シリカの膜厚はコーティングする時間を 10 分から 78 時間まで変化させることで制御した。表 3.1 にコーティング時間とコアシェルナノ粒子の平均粒子間距離の関係を示す。ここで粒子間距離とは、コアシェル粒子同士が接触している時の一方の粒子の中心からもう一方の粒子の中心までの距離を指し、これはコアシェル粒子の直径と同一である。また、最も粒子間距離が狭いコーティングを行っていない試料では、界面活性剤であるオレイン酸により粒子同士が隔てられており、粒子同士が配列している TEM 像から粒子間距離を見積もった。

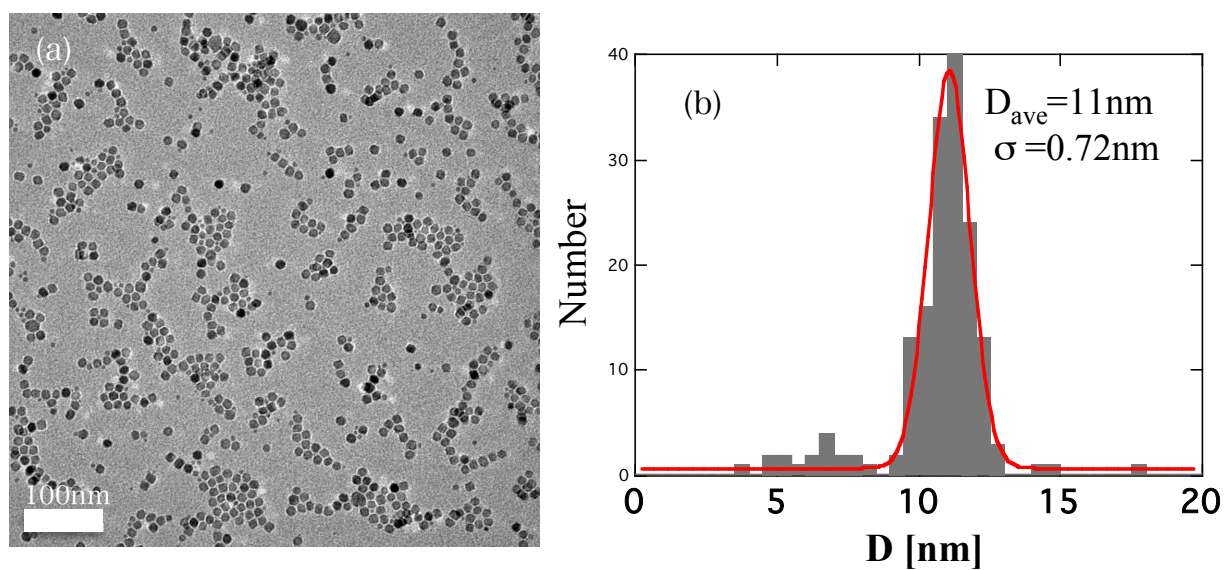


図 3.4 (a) γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の TEM 像 (b)TEM 像から見積もられた粒径分布

表 3.1 シリカコーティングの時間と粒子間距離

コーティング時間	平均粒子間距離 [nm]
0 min	12
10 min	14
1 hour	18
3 hour	26
6 hour	30
9 hour	34
78 hour	47

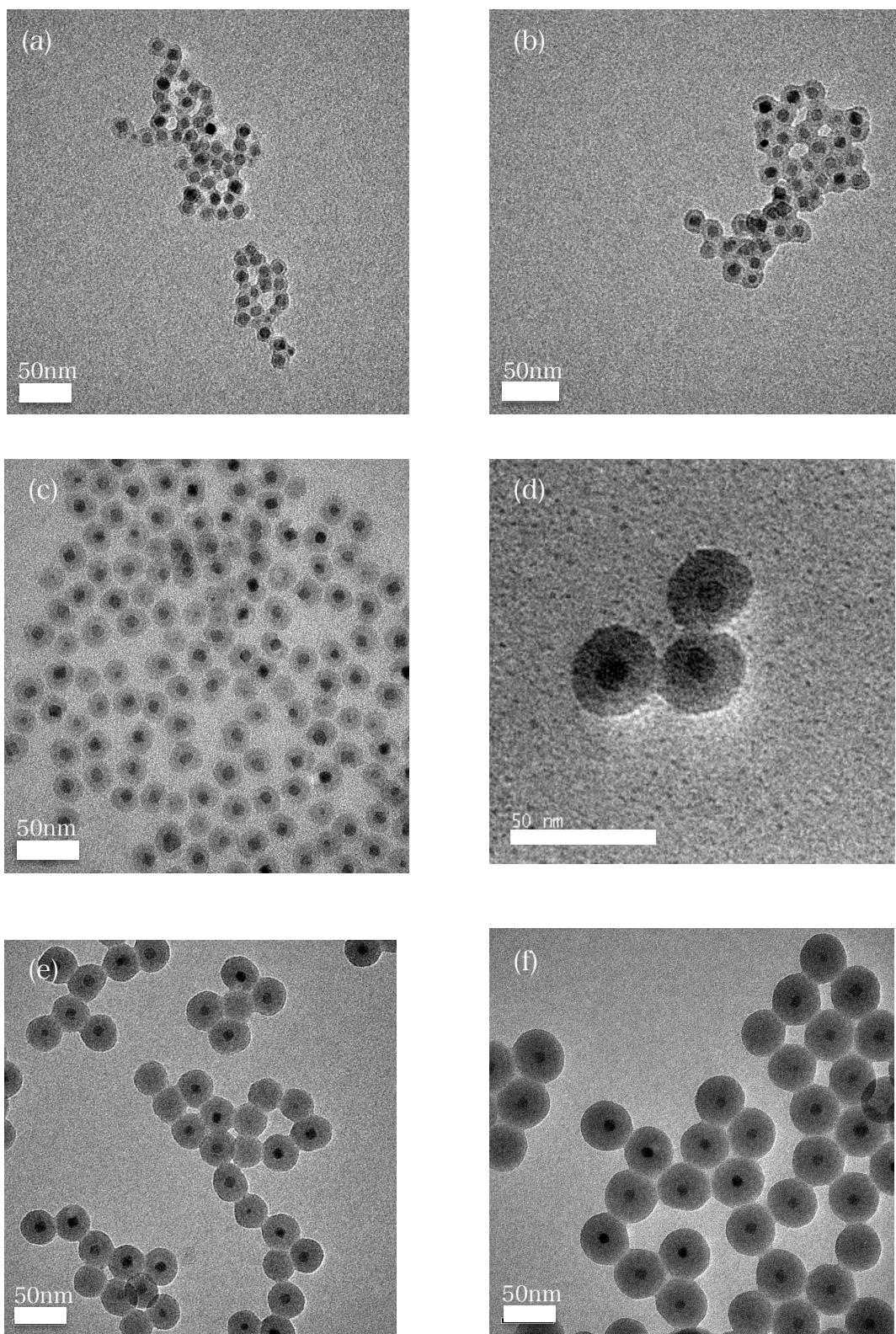


図 3.5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子の TEM 像 (a)コーティング時間 10 分, (b) 1 時間, (c) 3 時間, (d) 6 時間, (e) 9 時間, (f) 78 時間

3.4.2 各試料の磁化の温度依存性

図 3.6 に 1 Oe の磁界を印加した際の各試料(粒子間距離 $L = 12, 14, 18, 34$ nm)の磁化の温度依存性を示す。磁化の値はそれぞれの系の零磁場冷却(ZFC)曲線のピークの値で規格化したものである。まず磁場中冷却(FC)曲線に着目すると、粒子間距離の狭いサンプルでは低温側で磁化の変化が比較的なだらかであるが、粒子間距離が広い試料では低温で磁化率の上昇が急峻になっていく。前者はスーパースピングラス的な特徴として知られており、後者の特徴は超常磁性でよく観測される傾向である。この結果から、粒子間距離が狭いサンプルでは強い粒子間相互作用により低温でスーパースピングラス的な特徴が現れており、粒子間距離が広いサンプルでは粒子間相互作用が弱い超常磁性的な特徴が現れていると解釈できる。一方、ZFC 曲線に着目すると、粒子間距離が狭いサンプルほど ZFC 曲線がピークを示す温度(T_{peak})が高温になる傾向が観測された。この傾向は過去の強磁性ナノ粒子系の実験事実と一致しており、粒子間相互作用の影響によるものであると考えられる。

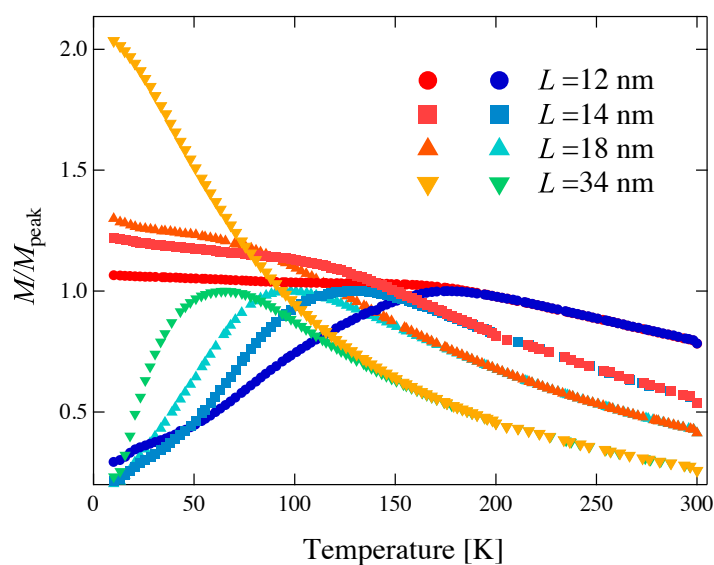


図 3.6 各試料の磁化の温度依存性

3.4.3 粒子間相互作用が最も弱い試料の超常磁性的磁気特性

本節では粒子間距離が最も大きい $L=47$ nm のサンプルを用いて、粒子間相互作用が無視できるほど小さい場合の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の超常磁性的磁気特性を評価し、それに基づき個々の粒子が持つ磁気モーメントの大きさと異方性エネルギーの大きさを見積もる。前節の結果より、 T_{peak} は $L=34$ nm まで粒子間距離が広がる（粒子間相互作用が弱まる）につれて低温側へ移動するが、 $L=47$ nm では $L=34$ nm のときとほぼ同じで、移動はほぼ止まる。粒子間距離 34~47 nm は相互作用が無視できるほど小さくなるための十分な距離であると考えられ、強磁性ナノ粒子はほぼ理想的な超常磁性状態であると考えられる。

図 3.7 に 300 K における $L=47$ nm サンプルの磁化曲線を示す。系は超常磁性と見なせるため、磁化曲線を式(2-6)の Langevin 関数によりフィッティングしたところ、その磁気モーメントは $2.3 \times 10^4 \mu_B$ (μ_B : ボーア磁子) と見積もられた。

図 3.8(a)には交流磁化率の温度依存性を示す。系を零磁場中で冷却し、各温度で測定周波数を 1.2 Hz から 1.2 kHz まで変化させて測定を行った。測定周波数を上げてゆくと磁化率がピークを示す温度は実数成分 χ' も虚数成分 χ'' も徐々に高温側に移動する。超常磁性では、ブロッキング温度 T_B において交流磁化率の虚数成分がピークを示すことが知られており、ブロッキング温度の測定周波数依存性はアレニウス則により以下の式で表される。

$$T_B = \frac{E_a}{k_B \ln(1/2\pi f \tau_0)} \quad (3-1)$$

f は測定周波数、 E_a は異方性エネルギーである。そこで、虚数成分がピークを示す温度の周波数依存性を式(3-1)によりフィッティングした結果を図 3.8(b)に示す。この結果から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の平均異方性エネルギー障壁の大きさは $E_a = 1.35 \times 10^{-20}$ J、粒子の緩和時間定数 $\tau_0 = 1.62 \times 10^{-10}$ s となった。ナノ粒子の緩和時間定数は $10^{-9} \sim 10^{-12}$ s 程度であることが知られているため、この値は過去の報告と矛盾しない適当な値であると言える。

第3章

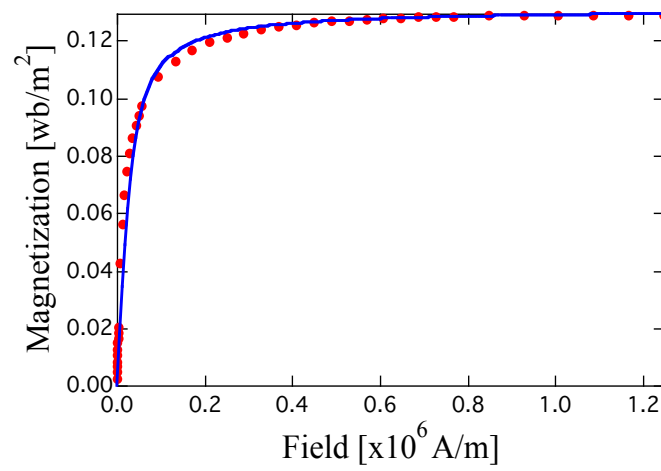


図 3.7 $L=47$ nm 試料の 300 K における磁化曲線
青いラインは Langevin 関数によるフィッティング結果

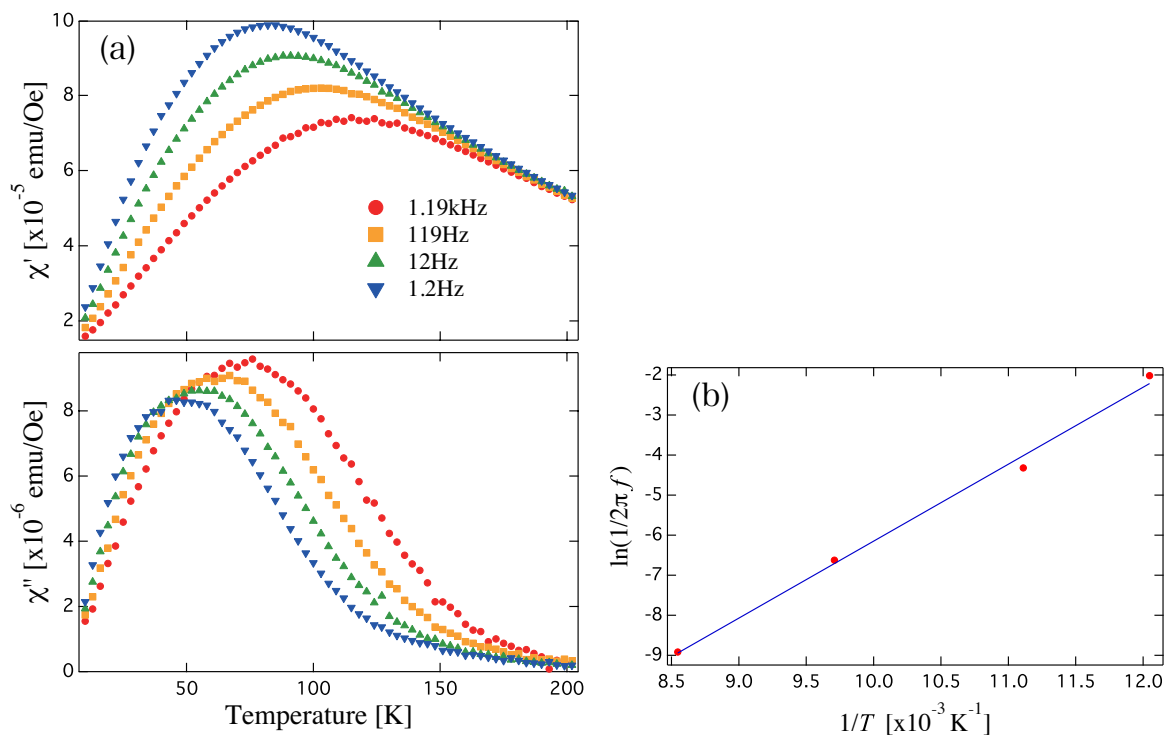


図 3.8 (a) $L=47$ nm 試料の交流磁化率の温度依存性
(b) χ'' の T_{peak} のアレニウス則によるフィッティング結果

3.4.4 T_{peak} の粒子間相互作用依存性

前節の結果より個々の粒子が持つ平均磁気モーメント大きさが $2.3 \times 10^4 \mu_B$ と求められたため、本節では各サンプルにおける粒子間相互作用の大きさを見積もり、そこから T_{peak} の粒子間相互作用依存性を議論する。磁気双極子相互作用の大きさは、式(2-21)の形で表されるように磁気双極子が持つ磁気モーメントの大きさや双極子間距離以外にも、磁気双極子の相対的な向きに依存する。そのため、今回のように粒子の磁化容易軸の向きがランダムな系において厳密に粒子間の磁気双極子相互作用の大きさを見積もることは大変複雑である。今回は簡単化のためによく用いられる手法として、磁気モーメントの大きさと双極子間距離（粒子間距離）のみで決まる量

$$E_{\text{dip}} = \frac{m^2}{4\pi\mu_0 L^3} \quad (3-2)$$

を用いて、試料中の平均的な磁気双極子相互作用の大きさを評価する。図 3.9 は各試料の T_{peak} と粒子間距離 L の両対数プロットを示す。Dormann-Bessais-Fiorani(DBF)モデルによれば T_{peak} の上昇は粒子の異方性障壁 E_a に粒子間相互作用に起因する異方性障壁 E_{int} が加わることで超常磁性と比べて粒子の磁化反転時に超えるべきエネルギー障壁が大きくなるためと説明される。Dormann らはこの異方性に加わる相互作用項は

$$E_{\text{int}} \sim N \cdot E_{\text{dip}} L \left[\frac{E_{\text{dip}}}{k_B T} \right] \quad (3-3)$$

と表されるとしている。 N は最近接粒子数、 $L[\dots]$ はランジュバン関数である。粒子はほぼ最密に充填しているため $N=12$ として DBF モデルから計算される T_{peak} を図 3.9 中の橙色一点鎖線で示す。実験結果から得られた T_{peak} の上昇が DBF モデルから予想される値よりもかなり大きいことが分かる。さらに $E_{\text{int}} = 8 \sim 10 \cdot E_{\text{dip}}$ とすると今回実験で得られた結果がうまく説明できることが分かった。

一方で粒子間相互作用の影響を議論したモデルとしては DBF モデルの他に Mørup-Tronc (MT)モデルがある。MT モデルでは弱相互作用領域において式(2-52)で表される様に粒子間相互作用により有効異方性障壁が低下するため、ブロッキング温度が下がるとされている。図 3.9 緑色 2 点鎖線に MT モデルから計算される T_{peak} の変化を示す。 $L=47$ nm 試料から $L=37$ nm 試料への T_{peak} の低下と MT モデルの予測はよく一致している。MT モデルは $E_{\text{dip}}/k_B T \ll 1$ となる時のみ有効とされている。 $L=37$ nm 試料では $E_{\text{dip}}/k_B T_{\text{peak}} \sim 0.16$ であり MT モデルの有効範囲であったと考えられる。

図 3.9 中の青線は粒子間双極子相互作用を温度換算した $T_{\text{dip}} = E_{\text{dip}}/k_B$ である。粒子間距離 $L=12, 14$ nm では T_{dip} と T_{peak} は近い値となっている。スーパースピングラスなど粒子間相互作用により磁気秩序が生じている粒子集合体では T_{peak} は超常磁性のブロッキング温度では

第3章

なく、磁気秩序転移点と関係するとされており、さらに T_g は粒子間相互作用と比例すると考えられている。このことから $L=12$ nm, 14 nm 試料ではスーパースピングラス様の磁気秩序が起きていることを示唆する結果であるといえる。

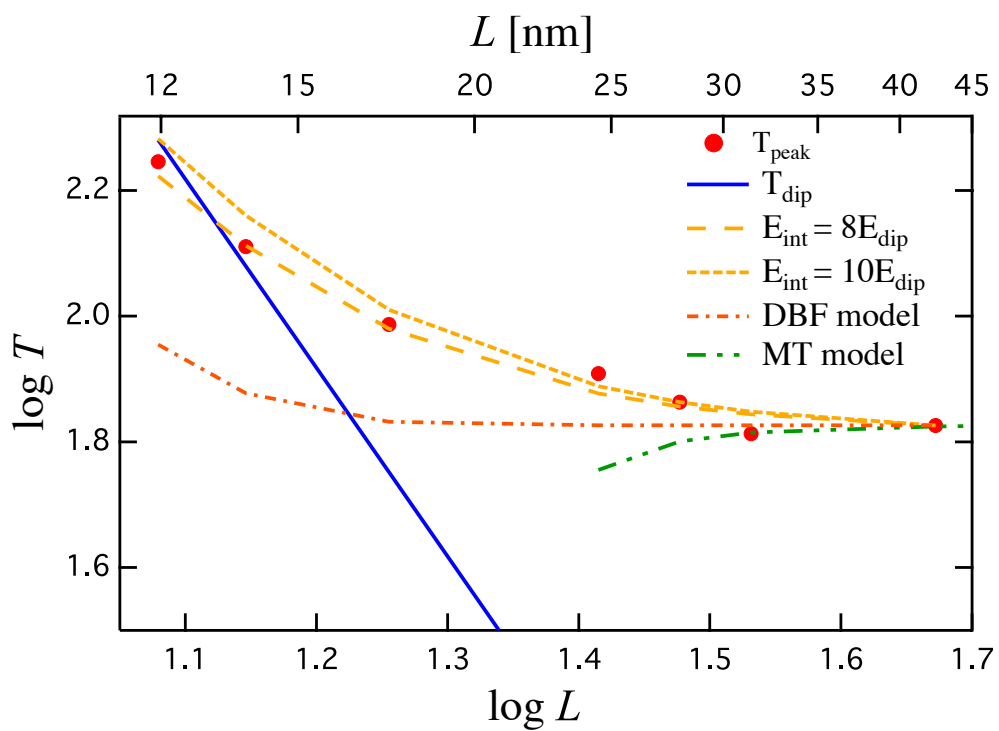


図 3.9 T_{peak} の粒子間距離依存性

3.4.5 相互作用が強い試料の磁気特性

相互作用が強い $L=12, 14, 18$ nm 試料の交流磁化率実数成分の温度依存性を図 3.10 に示す。これらの試料が T_{peak} でスピングラス転移を起こしているならば、その転移点の測定周波数依存性は交流磁化率の測定周波数 f と T_{peak} を用いて

$$\frac{1}{2\pi f} = \tau^* \left[\frac{T_{peak} - T_g}{T_g} \right]^{-z\gamma} \quad (3-4)$$

と表せる critical slowing down のべき乗則で説明できるはずである。 τ^* は系のマイクロスコピックな時間スケールであり、超常磁性緩和時間に相当する。交流磁化測定により得られた結果を式(4-3)の形でフィッティングした結果を図 3.11 に示す。動的臨界指数 $z\gamma$ はいずれのサンプルも 10 近傍の値となり、これは過去のスーパースピングラスの報告と一致している。またフィッティングにより得られた τ^* に着目すると、 $L=14$ nm と 18 nm のサンプルはフィッティングに用いた温度領域における超常磁性緩和時間がそれぞれ $2\sim 4 \times 10^{-8}$ s と $3 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-6}$ s と見積もられており、得られた τ^* とほぼ一致している。一方 $L=12$ nm の試料では超常磁性緩和時間 $1\sim 3 \times 10^{-8}$ s に対して得られた τ^* は 1×10^{-12} s とかなり小さい値となった。 τ^* が超常磁性緩和時間と一致しないとの報告は過去にもあり[3.3]、粒子間相互作用により粒子の超常磁性緩和時間が増加する可能性なども指摘されている。

また、スーパースピングラス転移点 T_g と双極子相互作用 E_{dip} の間には 2.3.1 節で説明した通り以下の関係が予想されている。

$$T_g = a_0 \frac{E_{dip}}{k_B} \quad (3-5)$$

a_0 は定数であり、近年の Monte Carlo シミュレーションでは最近接サイトが占有されている確率 x を用いて $a_0 = (0.96 \pm 0.07)x$ となることが予想されている[3.4]。各試料に対してフィッティングにより得られた T_g と各試料の E_{dip} を比較し、今回用いた試料の a_0 を見積もった結果を表 3.2 に示す。測定試料中ではナノ粒子はほぼ最密に充填されていると仮定し、粒子の近接サイト占有率 x は 1 として比較を行った。 $L=12$ nm の試料では $a_0 = 0.98$ となりシミュレーションで予想された値と比較的近い値が得られた。その他試料でも $a_0 \sim 1.2$ 程度の値が得られているが、粒子間距離が離れるほど a_0 の値がシミュレーションの値と離れていく結果となった。

今回作製した粉末状のナノ粒子集合体試料は液相分散状態から乾燥処理を行う際、粒子同士が最密に自己組織化しようとする力がはたらくため、粒子同士は面心立方構造や六方最密構造に近い構造をとっていることが予想される。一方で Monte Carlo シミュレーションは単純立方構造で計算が行われているため、今回の実験と必ずしも正確に比較できない

第3章

可能性があることを忘れてはならない。また、測定試料中では磁性ナノ粒子が内包されていないシリカみの粒子が微量に存在することや、集合体中における粒子充填の不完全さから、実際の測定試料中の近接サイト占有率は必ずしも $x=1$ とならず、それより小さい値となっている可能性があることにも注意する必要がある。

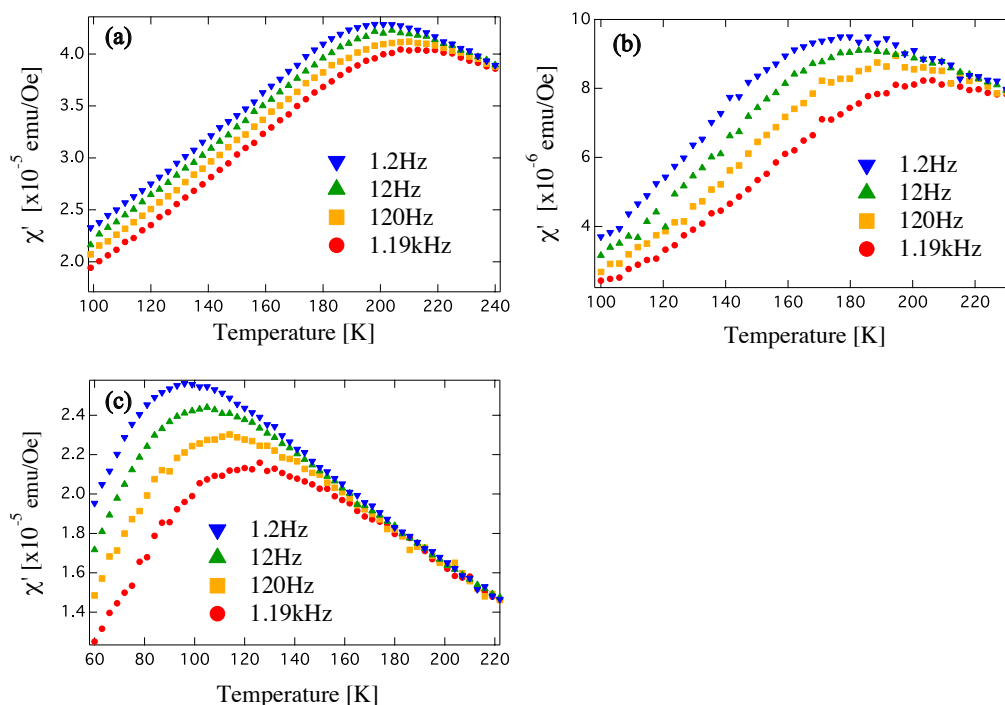


図 3.10 各試料の交流磁化率実数成分の温度依存性(a) $L=12$ nm, (b) $L=14$ nm, (c) $L=18$ nm

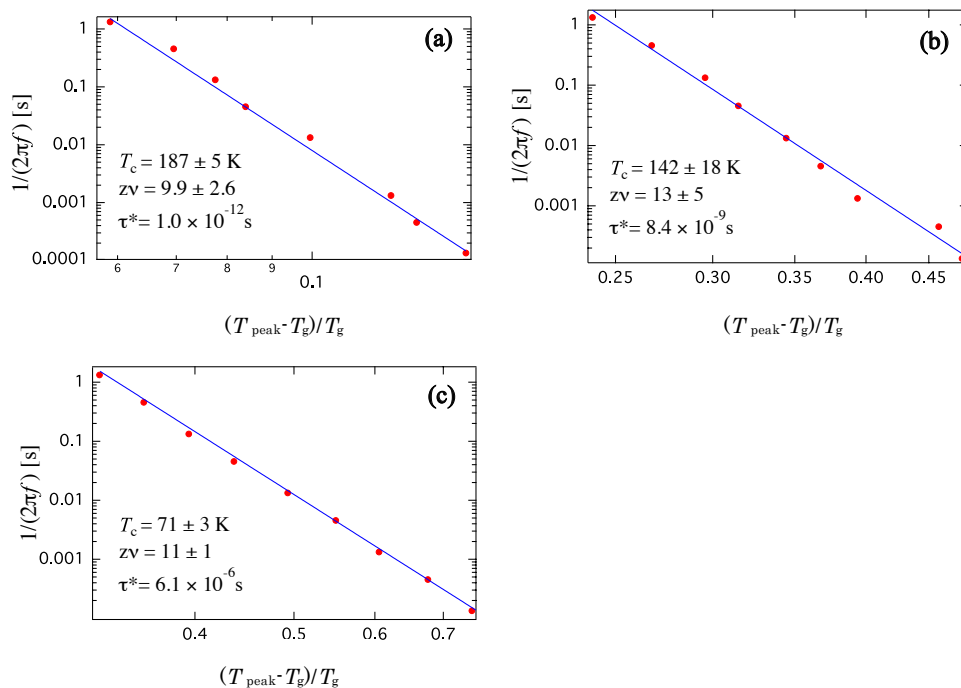


図 3.11 各試料の critical slowing down によるフィッティング結果
 (a) $L=12$ nm, (b) $L=14$ nm, (c) $L=18$ nm

表 3.2 各試料の T_g と T_{dip} の比較結果

粒子間距離	T_g [K]	T_{dip} [K]	a_0
12 nm	187	191	0.98
14 nm	142	120	1.18
18 nm	71	57	1.26

第3章

また、スーパースピングラスでは、2.3.9 節で説明した通りスピングラス転移点以下で系の緩和率が冷却後の待ち時間に依存するエイジング現象が観測される。零磁場冷却過程によるエイジング現象は超常磁性では観測されないスーパースピングラス特有の現象であるため、系がスーパースピングラス的であるか超常磁性的であるかをエイジング現象が生じるか否かで議論できるはずである。

図 3.12 に $L=12$ nm、14 nm、18 nm 各試料の緩和率 $S(t)$ の時間依存性を示す。測定は試料を零磁場中で一定の降温レートでスピングラス転移点以下まで冷却し、測定磁場 1 Oe を印加するまえに 300 s、1000 s、3000 s の待ち時間を加えた後磁化の緩和を測定した。 $L=12$ nm サンプルでは、緩和率には明確な待ち時間依存性が観測され、緩和率のピークが現れる時間は系に加えた待ち時間とほぼ一致した。一方で $L=14$ nm 試料の緩和率は待ち時間付近でピークを示すものの、ピークの現れる時間が若干待ち時間とずれる。さらに緩和率自体の形も $L=12$ nm 試料に比べて若干いびつになっており、エイジング現象は観測されるものの $L=12$ nm 試料ほど明確に現れなかった。この原因としては、第一に粒子間相互作用が弱まることによりスピングラスとしての特徴が消失しはじめ、エイジング現象が $L=12$ nm サンプルほど明確に現れなかった可能性が考えられる。しかし、 $L=14$ nm サンプルは $L=12$ nm サンプルに比べて測定に得られたサンプル量が少なく、測定した磁気シグナルは 2 桁近く小さい。これは測定に用いた SQUID 磁力計の測定感度の限界に近い大きさであり、エイジング現象が明確に見えなかった理由は単純に測定シグナル自体が小さかったためである可能性も考えられる。したがって、エイジング現象の歪みが相互作用が弱まった結果であるか否かについてはより測定シグナルの大きい同様のサンプルで測定を行うなどして慎重に議論する必要がある。

また、 $L=18$ nm サンプルに関しては待ち時間を変えた緩和率がほぼ重なり、エイジング現象は見られなかった。この結果から、今回準備できた系の中では粒子間距離 $L=18$ nm ではじめてエイジング現象が観測されたり、転移点以下でのスピングラス的挙動が失われはじめることが分かった。

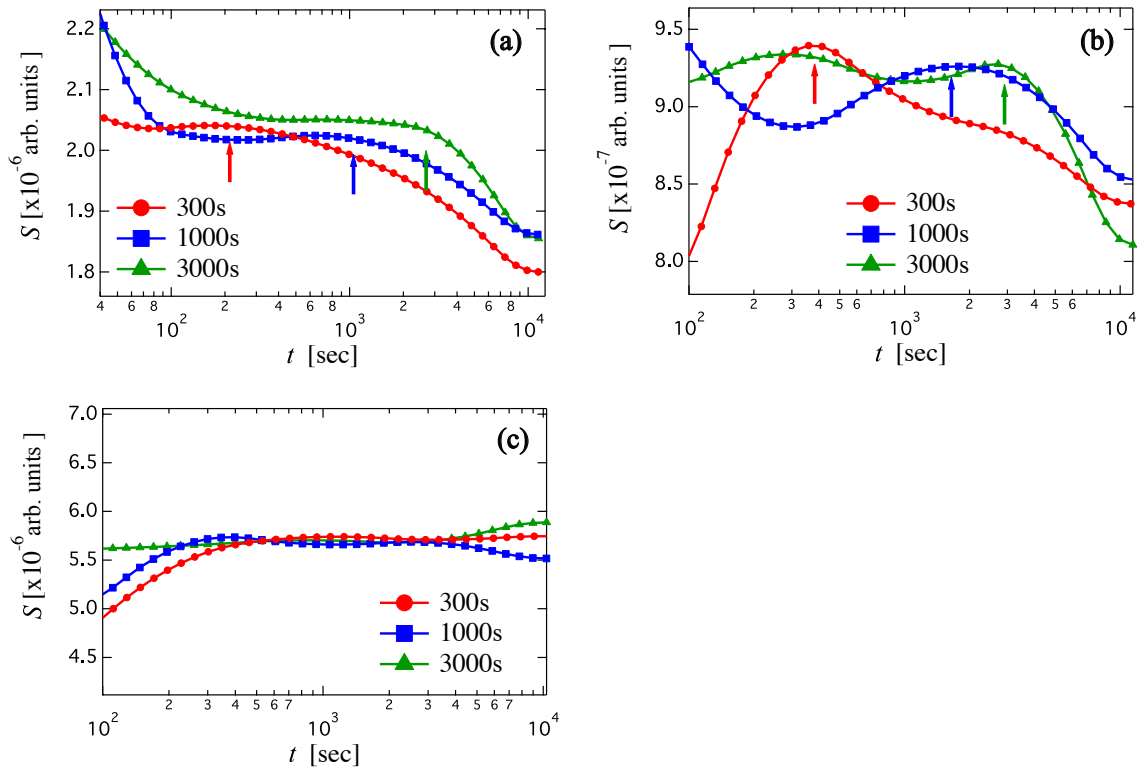


図 3.12 各試料の緩和率の待ち時間依存性 (a) $L=12$ nm, (b) $L=14$ nm, (c) $L=19$ nm

第3章

3.4.6 超常磁性とスーパースピングラスの境界の推定

以上の critical slowing down のべき乗則によるフィッティング、 T_g と T_{dip} の比較、エイジング現象の観測の3つの観点からスーパースピングラスと超常磁性の境界となる粒子間距離を推定する。表 3.3 に各試料の実験結果をまとめる。過去のスーパースピングラスの報告とよく一致したときは○、部分的に一致するか近いものは△、一致しないものは×で表されている。本研究では3つの観点のうち2つ以上でスーパースピングラスと一致した結果が出たものをスーパースピングラス的な試料、それ以外を超常磁性に近い試料とする。 $L=12$ nm と $L=14$ nm の試料に関しては2つの観点で○となるが、 $L=18$ nm の試料ではべき乗則によるフィッティング結果以外はスーパースピングラスの特徴と一致していない。そのため今回は $L=14$ nm と $L=18$ nm の間にスーパースピングラスと超常磁性の境界があると推定した。

$L=14$ nm と $L=18$ nm における粒子間双極子相互作用の大きさはそれぞれ 1.7×10^{-21} J と 7.8×10^{-22} J であり $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の異方性障壁 $E_a = 1.35 \times 10^{-20}$ J と比較すると前者は 12% 程度、後者は約 6% である。したがってスーパースピングラスの発現に必要な粒子間相互作用の大きさは少なくとも異方性エネルギーの 7% 以上、10% 前後にあると推定できる。

表 3.3 各試料の実験結果

粒子間距離	べき乗則	エイジング現象	E_{dip} と T_g	E_{dip}/E_a (%)
12 nm	△	○	○	19.5
14 nm	○	○	△	12.3
18 nm	○	×	△	5.8

3.5 第3章のまとめ

SiO₂ シェルの膜厚を変化させた γ -Fe₂O₃/SiO₂ コアシェルナノ粒子の作製した。その結果 SiO₂ シェルの膜厚により γ -Fe₂O₃ ナノ粒子間の距離を均一に制御したナノ粒子集合体を作製し、スーパースピングラスの発現に必要な粒子間相互作用の大きさを見積もることを試みた。粒子間距離 L を 12 nm から 47 nm まで変化させたところ ZFC 曲線がピークを示す温度 T_{peak} が粒子間距離を狭めるほど上昇することが分かった。これは粒子間距離が離れている試料は粒子間相互作用の影響が弱く超常磁性的振る舞いを示すのに対し、粒子間距離が狭い試料では強い相互作用に起因した粒子間磁気秩序が形成されているためと解釈できる。

粒子間距離が最も離れており、理想的な超常磁性に最も近いと考えられる $L=47$ nm の試料に対して交流磁化測定を行ったところ γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の異方性障壁は $E_a=1.35\times 10^{-20}$ J と見積もられた。また $L=34$ nm 試料の T_{peak} は $L=47$ nm 試料のそれにくらべて若干低下しておりこの振る舞いは MT モデルでよく説明できることが分かった。しかし、 $L=30$ nm 以下の試料では T_{peak} は一様に上昇してゆくがそれらの上昇幅は DBF モデルでは説明できず、強相互作用領域の磁氣的振る舞いは超常磁性を基本とした枠組みで十分に説明しきれないことが分かった。

粒子間距離 18 nm 以下の 3 試料の T_{peak} の測定周波数依存性は critical slowing down のべき乗則でよくフィッティングでき、スーパースピングラスで報告されている値と近い動的臨界指数の値が得られた。しかしながらスピングラスで観測される転移温度以下の磁化緩和に見られるエイジング現象を調べたところ、 $L=12$ nm, 14 nm の 2 試料では典型的なエイジング現象が観測されたが $L=18$ nm の試料ではその傾向が見られなかった。これは $L=18$ nm の試料ではスピングラス的特性が部分的に失われることを示唆する結果である。これらの結果からスーパースピングラスと超常磁性の境界となる粒子間距離は 14 nm と 18 nm の間にあると推測され、スーパースピングラスの発現に必要な粒子間相互作用の大きさは少なくとも γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の異方性エネルギーの 7%以上、10%前後にあると推定された。

第3章

3章の参考文献

- [3.1] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, *J. Am Chem. Soc.* **123**, 12798 (2001).
- [3.2] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **18**, 614 (2006).
- [3.3] M.F. Hansen, P. Jönsson, P. Nordblad, P. Svedlindh, *J. Phys.: Condens. Mater* **14**, 1-14 (2002).
- [3.4] J. F. Fernández, J. J. Alonso, *Phys. Rev. B* **79**, 214424 (2009).

第4章

強力な粒子間双極子相互作用を有する Fe ナノ粒子集合体の磁気特性

4.1 緒言

前章で酸化鉄ナノ粒子を用いてスーパースピングラスの発現に必要な双極子相互作用の大きさを調べた結果、 $E_{\text{dip}}/E_a \sim 10\%$ 程度でスーパースピングラスが発現するという結果が得られた。しかしながらこの条件が異なる磁性ナノ粒子に対しても適応可能であるか否かは自明ではない。スーパースピングラスの発現条件をより正確に議論するためには E_{dip}/E_a をより広い範囲で調べられるナノ粒子集合体が必要である。双極子相互作用を大きくするためには強い自発磁化を有するナノ粒子が必要であるため、本章では近年 Kura ら[4.1]により作製された α 相の Fe ナノ粒子を用いることとした。この Fe ナノ粒子は室温で約 160 emu/g という非常に強い自発磁化を有し、前節で使用した γ -Fe₂O₃に対して異方性定数は同程度であるが自発磁化は約3倍以上大きな値を有している。そのため E_{dip}/E_a を約10倍大きな範囲まで広げて磁性を調べることが可能となる。また、Fe ナノ粒子は前章で使用した γ -Fe₂O₃ ナノ粒子と同様に粒子が界面活性剤で覆われているため、集合体化したとき粒子同士に金属的な接触が起きない。そのため、粒子間交換結合などの影響を考慮する必要がなく純粋に静磁結合系の磁氣的振る舞いを議論することが可能である。

粒子間双極子相互作用の大きさを変化させる手法としては、ナノ粒子を液体状のマトリクスに分散させ磁性流体としてその濃度から粒子間距離を変化させる手法がよく用いられる。しかしながら、そのような手法は低温測定時にマトリクス剤が凍結する際、ナノ粒子が局所的に凝集し粒子密度にむらが生じる可能性があり、粒子濃度から系統的に粒子間距離を調節することが困難な場合が多いことに加え、測定できる温度範囲がマトリクス剤の凝固点以下に制限されてしまう。そこで本節では無極性溶媒に分散し、Fe ナノ粒子とほぼ同一な粒径を有する非磁性 Au ナノ粒子を Fe ナノ粒子とともに急速に沈殿させる共凝集法[4.2]を用いて Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体を作製する。この手法は分散剤中に分散したナノ粒子が、沈殿剤を加えられると急速に凝集し沈殿することを利用した手法で、これにより作製されたナノ粒子集合体中では非磁性 Au ナノ粒子と Fe ナノ粒子が均一に混合した状態となる。

第4章

本章では Fe ナノ粒子のみからなる、粒子間双極子相互作用が非常に強い集合体と、Fe ナノ粒子密度を段階的に変化させた Fe/Au ナノ粒子集合体の磁気特性を詳細に調べ、双極子相互作用系に生じる粒子間磁気秩序現象を議論する。

4.2 試料作製

4.2.1 Fe ナノ粒子の合成

Fe ナノ粒子の合成には $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をオレイルアミン(OAm)と反応させた反応前駆体をホットバス中で熱分解する手法を用いる。Fe ナノ粒子は非常に酸化しやすく大気中で容易に FeO や Fe_3O_4 へ酸化し、その自発磁化が減少する。そのため、Fe ナノ粒子の合成はすべて Ar パージされた大型グローブボックス中で行った。グローブボックス内では酸素濃度と水蒸気濃度が 1 ppm 以下に制御されており、合成段階での Fe ナノ粒子の酸化はほぼ無視できる。この合成手法は反応前駆体の合成温度を変えることで 3 nm から 15 nm まで Fe ナノ粒子の粒径を変化させることができるが、今回の実験では磁気測定装置の測定上限温度が 400 K であるため、Fe ナノ粒子集合体の磁気秩序転移点が 400 K 以下となる粒径約 10 nm となるように合成を行った。典型的な Fe ナノ粒子の合成手順は以下の通りである。

- ① $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 1.2 ml(約 9 mmol)とオレイルアミン 3 ml(約 9 mmol)を混合し、攪拌しながら 55 °C に加熱して 1 時間反応させる。
- ② 1 時間の反応後、反応前駆体 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{OAm})_x$ が赤色の液体として得られる。それを 180°C に加熱しておいたケロシン 100ml 中に注入し、攪拌しつつ反応前駆体の熱分解を 1 時間行う。
- ③ 1 時間後ヒーターを切り、ケロシンが室温まで冷えたのち黒色の反応溶液を遠沈管に移して沈殿剤としてアセトンを加え粒子を沈殿させる。Fe ナノ粒子は非常に強い自発磁化を有しているため遠沈管にネオジウム磁石を近づけることで磁氣的に回収した。
- ④ 上澄み液を捨てたのち粒子をヘキサンによく分散させ、再びアセトンを加えて磁気回収する。この洗浄作業を 2～3 回行いナノ粒子に付着した余剰な界面活性剤を除去しつつ、副次的にできる微小な Fe ナノ粒子や未反応前駆体などを取り除く。
- ⑤ 洗浄が終了したのち減圧乾燥を行い、最終的に黒色粉末状の Fe ナノ粒子を得る。得られた粒子はヘキサンやトルエンなどの無極性溶媒によく分散する。

第4章

4.2.2 Au ナノ粒子の合成

均一に Fe と Au のナノ粒子が混合された共凝集体を作製するためには、Fe ナノ粒子と同様の界面活性剤で覆われているほぼ同一粒径の Au ナノ粒子が求められる。そのような Au ナノ粒子の合成手法として本研究ではオレイルアミン中で HAuCl_4 を還元する手法[4.3]を用いる。この手法により合成される Au ナノ粒子は形状、粒径、界面活性剤がすべて今回使用する Fe ナノ粒子とほぼ同一であり、理想的な非磁性スパーサー粒子として使用できる。典型的な Au ナノ粒子の合成手順は以下の通りである。

- ① フラスコにオレイルアミン 100 ml を計りとり、トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) 387 mg (1 mmol) を加え、超音波によりかるく攪拌する。
- ② 金の前駆体である $\text{HAuCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 1 g (約 2.5 mmol) を少量のエタノールに溶かし、フラスコ内のオレイルアミンに加える。このときフラスコ内の反応溶液は橙色になる。
- ③ フラスコをウォーターバスに浸け、約 80°C に加熱しながら 30 分ほど真空引きし、反応溶液中のエタノールを取り除く。
- ④ 30 分の真空引き後、フラスコに Ar ガスを導入しながら空冷管を装着し 200°C に加熱しておいたオイルバスに浸してマグネティックスターラーで攪拌しながら 30 分反応させる。
- ⑤ 30 分後、反応溶液を室温まで冷却したのち溶液を遠沈管に移し沈殿剤のエタノールを加えて遠心分離を行い Au ナノ粒子を沈殿させる。
- ⑥ 上澄み液を捨てたのち、ヘキサンなどの無極性溶媒に Au ナノ粒子をよく分散させ、再びエタノールを加えて遠心分離を行う。
- ⑦ 得られた Au ナノ粒子を再びヘキサンに分散させたのち上澄み液を回収してヘキサンによく分散する Au ナノ粒子を保存する。ヘキサンに分散しない分散性の低い粒子はそのまま廃棄する。

第4章

4.2.3 Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体の作製

- ① 前節で合成したヘキサン分散状態の Au ナノ粒子をグローブボックス中に移動させる。グローブボックス中で保存しておいた Fe ナノ粒子は適当な濃度でヘキサン中に分散させる。
- ② Fe ナノ粒子分散液と Au ナノ粒子分散液を 10 μ l ずつシリコン基板の小片に滴下し、ホットプレートで熱して乾燥させる。この様な蛍光 X 線分析(XRF)用試料を Fe ナノ粒子と Au ナノ粒子それぞれにつき 5 つほど用意して、XRF 測定により 10 μ l 中の粒子量を測定し、そこから粒子分散液の粒子濃度を推定する。
- ③ 粒子濃度が既知の Fe ナノ粒子分散液と Au ナノ粒子分散液を任意の割合で混合してよく攪拌する。Fe ナノ粒子はアセトンで、Au ナノ粒子はエタノールでよく沈殿するため、混合液の沈殿剤にはアセトンとエタノールの混合沈殿剤を用いる。ヘキサン中の Fe ナノ粒子と Au ナノ粒子の存在比率とほぼ同じ割合のアセトン/エタノール混合沈殿剤を用意し、ナノ粒子分散液に加えてナノ粒子を共凝集させる。
- ④ 遠心分離により Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体を沈殿させる。遠心分離後上澄み液を捨て、減圧乾燥により粒子集合体を粉末化し測定試料とした。

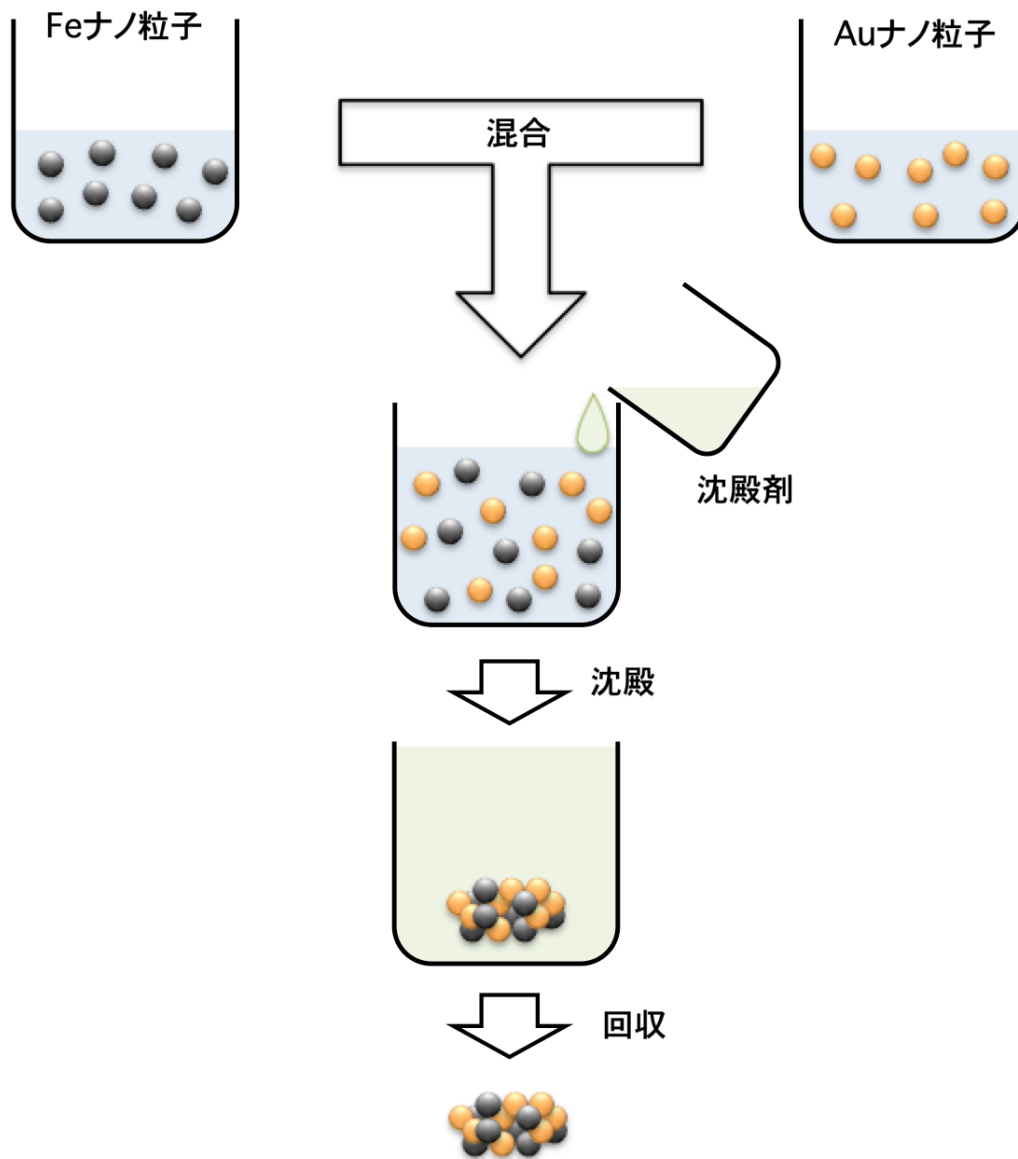


図 4.1 Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体の作製法

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Fe ナノ粒子、Au ナノ粒子および Fe/Au ナノ粒子集合体の作製

図 4.2 に合成された Fe ナノ粒子の TEM 像を示す。TEM 観察時は一時大気中に暴露する必要があるため粒子表面が酸化され Fe/酸化鉄のコアシェル構造が観察された。表面の酸化鉄が Fe_3O_4 であると仮定し酸化前の Fe ナノ粒子の粒径分布を計算したところ、平均粒径 $D_{\text{ave}}=10.0$ nm, 体積分散 $\sigma_v=16\%$ と見積もられた。

また、合成された Au ナノ粒子の TEM 像とその粒径分布を図 4.3 に示す。平均粒径は 11.6 nm であり、体積分散は 26.5% であった。Fe ナノ粒子に比べ若干粒径が大きく、粒径のばらつきも大きいがほぼ Fe ナノ粒子と同程度のサイズをもつ Au ナノ粒子の合成に成功したと言える。

合成した Fe ナノ粒子と Au ナノ粒子を用いて作製した Fe/Au ナノ粒子集合体中で Fe ナノ粒子が占める体積の割合（占積率）を表 4.1 にまとめる。Fe ナノ粒子の占積率は、各試料に対して XRF 測定を行い Fe : Au の質量比から計算された値である。Fe ナノ粒子のみからなるナノ粒子集合体中では Fe 自体の占積率が約 43% となることが先行研究により分かっている[4.4]。

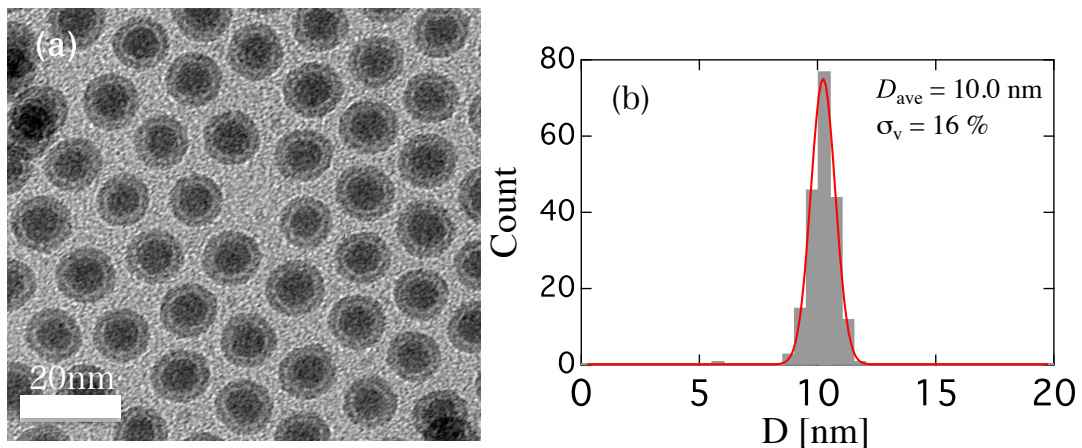


図 4.2 (a)Fe ナノ粒子の TEM 像 (b)TEM 像から得られた Fe ナノ粒子の粒径分布

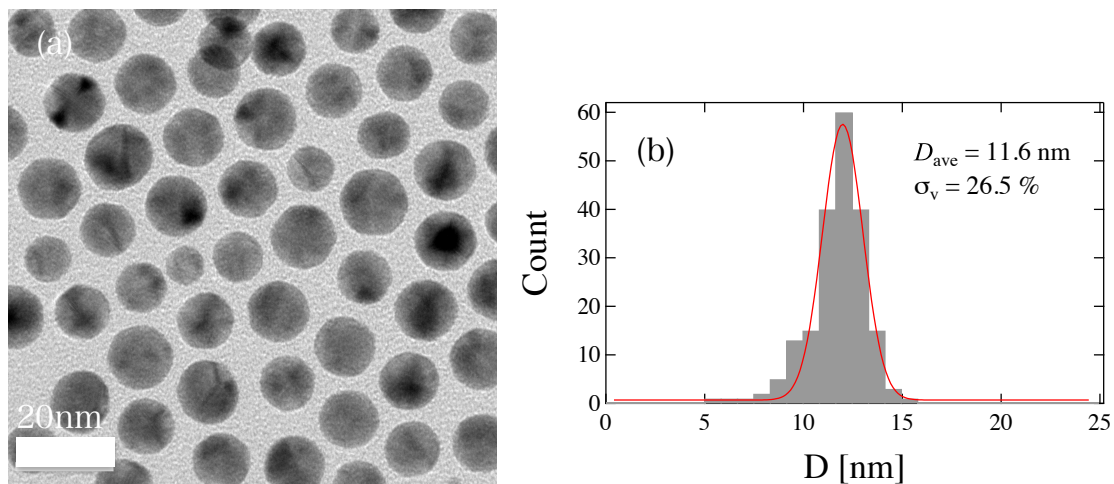


図4.3 (a)Au ナノ粒子の TEM 像 (b)TEM 像から得られた Au ナノ粒子の粒径分布

表 4.1 各 Fe/Au ナノ粒子集合体試料中の Fe ナノ粒子占積率

サンプル名	Fe ナノ粒子占積率 [%]	Fe : Au 混合比
FA43	43	100 : 0
FA16	15.7	35 : 65
FA09	8.6	19 : 81
FA05	4.5	10 : 90
FA02	2.4	5 : 95
FA01	1.1	2.5 : 97.5
FA00	0.1 以下	0.2 : 99.8

4.3.2 Fe ナノ粒子の異方性エネルギーと自発磁化の推定

図 4.4 に最も Fe 占積率が低い試料である FA00 の交流磁化率の温度依存性を示す。この試料内の Fe ナノ粒子の濃度は、使用した XRF の検出感度を下回っていたため、共凝集試料作製時の Fe ナノ粒子の仕込み量から見積もったおおよその値である。FA00 の交流磁化率の虚数成分は約 50 K 付近でピークを示し、そのピークは測定周波数を上げるほど高温側にシフトしてゆく。またピークの高さは測定周波数に依存せずほぼ一定であった。これは典型的な超常磁性の特徴である。また、実数成分がピークを示す温度 T_{peak}' と虚数成分がピークを示す温度 T_{peak}'' の比 $T_{\text{peak}}'/T_{\text{peak}}''$ に着目すると約 1.27 でこれも周波数に依存せずほぼ一定となった。Mamiya らの研究[4.5]によれば、この $T_{\text{peak}}'/T_{\text{peak}}''$ は測定磁場と粒子のサイズ分布に大きく依存するとされている。Mamiya らの結果と今回の実験結果 $T_{\text{peak}}'/T_{\text{peak}}'' \sim 1.27$ を比較すると粒子の体積分布は 14%程度と推定される。これは TEM 像で得られた粒子の体積分布 16%とほぼ一致している。

交流磁化率の虚数成分のピーク温度 T_{peak}'' の周波数依存性からアレニウス則

$$\frac{1}{2\pi f} = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T_{\text{peak}}''}\right] \quad (4-1)$$

を用いて粒子自体の異方性障壁エネルギー E_a と緩和時間定数 τ_0 見積もったところ、 $E_a = 2.29 \times 10^{-20}$ J, $\tau_0 = 3.29 \times 10^{-17}$ s が得られた。得られた τ_0 はナノ粒子で考えられている緩和時間 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ s と比較すると非常に小さい値となっている。これはアレニウス則によるフィッティングの際 τ_0 を定数として扱っていることに問題があるものと考えられる。 τ_0 は本来定数ではなく温度や粒子自体の磁化、異方性障壁などに依存する量である[4.6]。 τ_0 の温度依存性を推定することは困難であるため、今回は図 4.5 に示す様に粒子の緩和時間が高温になるに従い 10^{-12} s に単調に減少してゆくと考え、集合体中の緩和時間の参考値とすることにした。

図 4.6 に Fe ナノ粒子集合体の磁化の磁場依存性を示す。Fe ナノ粒子の飽和磁化はバルク鉄に比べて強い温度依存性を示した。また、粒子のブロッキング温度付近となる 50 K では粒子のブロッキングに由来する保磁力が観測された。図 4.7 に Fe ナノ粒子の自発磁化の温度依存性を示す。Fe/Au 粒子集合体中の粒子間磁気双極子相互作用はこの自発磁化の値をもとに計算を行った。

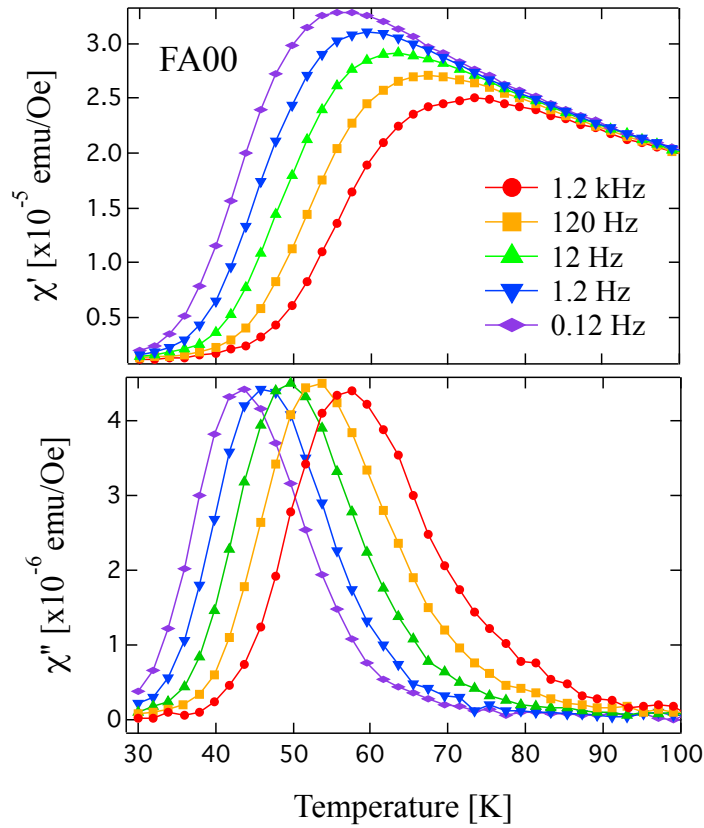


図 4.4 試料 FA00 の交流磁化率の温度依存性

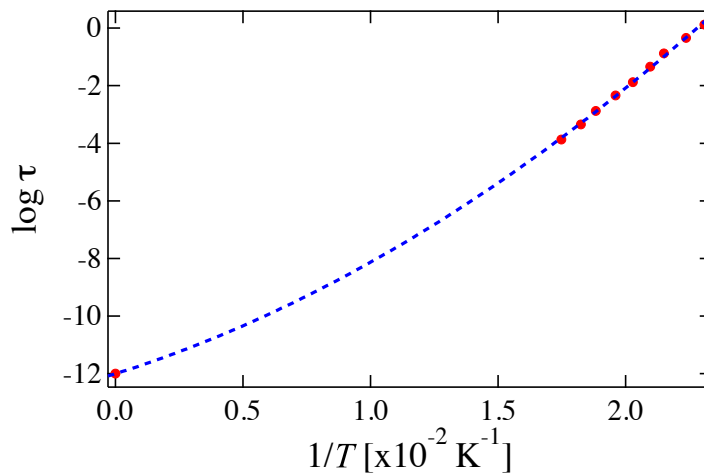


図 4.5 交流磁化率の温度依存性から推測した Fe ナノ粒子の超常磁性緩和時間の温度依存性

第4章

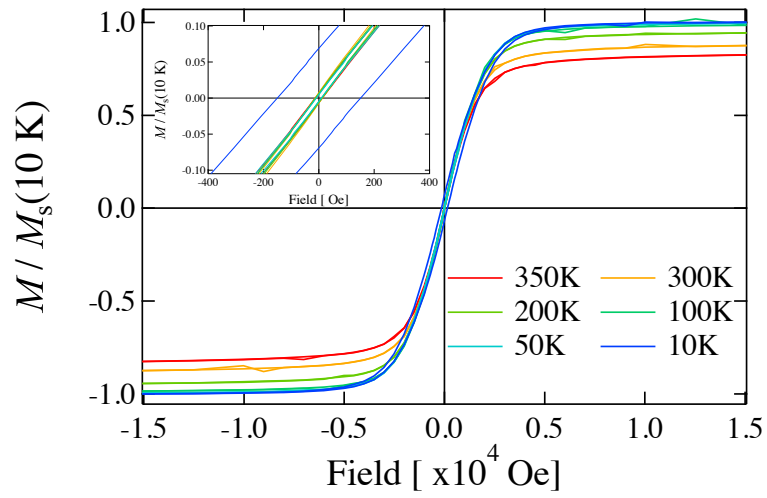


図 4.6 Fe ナノ粒子集合体の各温度における磁化の磁場依存性

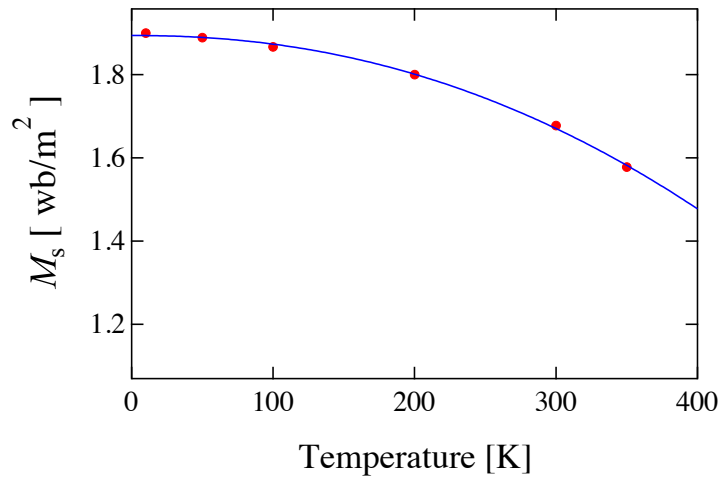


図 4.7 Fe ナノ粒子の自発磁化の温度依存性

第 4 章

4.3.3 各試料の磁化の温度依存性

図 4.8 に各試料の磁化の温度依存性を示す。前章での実験結果と同様 Fe ナノ粒子の占積率が高まり粒子間相互作用が強い試料ほど ZFC 曲線がピークを示す温度 T_{peak} が高温になる傾向が観測された。相互作用が無視できるほど弱い FA01 では $T_{\text{peak}} = 51 \text{ K}$ であるのに対し、最も相互作用が強い Fe ナノ粒子のみからなる FA43 で 350 K を超える非常に高い T_{peak} が観測された。前章の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた実験では粒子密度が高い試料でも T_{peak} は 185 K 程度であった。今回の非常に大きな T_{peak} の上昇は Fe ナノ粒子集合体中の非常に強い粒子間相互作用を反映しているものと考えられる。

図 4.9 に各試料の T_{peak} と粒子間双極子相互作用を温度換算した $T_{\text{dip}} = E_{\text{dip}}/k_{\text{B}}$ の関係を示す。粒子間双極子相互作用 E_{dip} は Fe 粒子の体積充填率 ρ 、Fe 粒子の自発磁化 M_{s} などを用いて最密充填を仮定し以下の関係の式から見積もった。

$$E_{\text{dip}} \approx \frac{M_{\text{s}}^2 D^3}{24\sqrt{2}\mu_0} \cdot \rho \quad (4-2)$$

Fe ナノ粒子の密度が小さい FA01 や FA02 では T_{peak} は 51 K 付近でほぼ変化がない。これは相互作用の影響が弱く粒子自体の磁気異方性によるブロッキングで ZFC 曲線にピークが現れていることを示唆しており、粒子集合体が超常磁性的であると推測される。一方で Fe 粒子の占積率が 4% を超える FA05, 09, 16 などでは粒子間双極子相互作用が強くなるに従い T_{peak} も同様に上昇している。第 3 章でも議論した通りスーパースピングラスではスピングラス転移点 T_{g} と粒子間相互作用の間に比例関係があることが過去の報告から知られている。これらの試料で見られた双極子相互作用 T_{dip} と T_{peak} の比例的な関係は T_{peak} がスーパースピングラス転移点 T_{g} となっていることを間接的に示唆する結果であると考えられる。

第4章

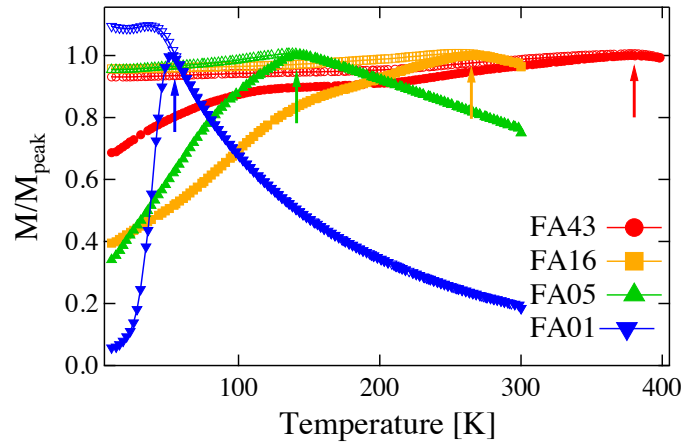


図 4.8 各試料の磁化の温度依存性。縦軸は ZFC 曲線のピークの値で規格化を行った磁化の値。

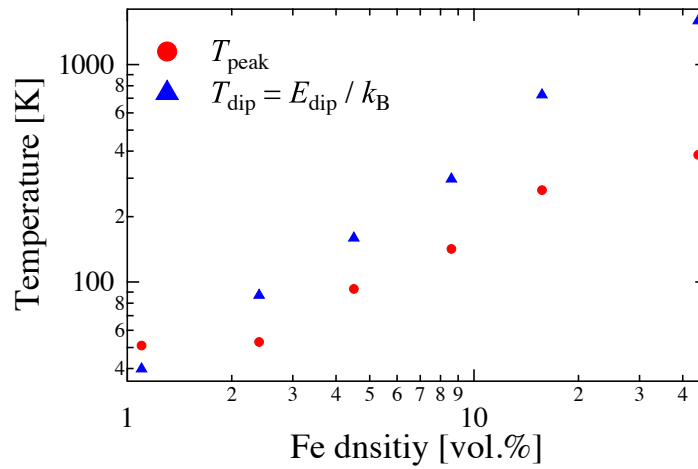


図 4.9 T_{peak} と T_{dip} の Fe ナノ粒子密度依存性

4.3.4 Fe/Au ナノ粒子集合体のスピングラス的磁気特性

前節でスーパースピングラスとなっていることが予想された FA05~FA16 に関して、交流磁化率測定を行った。図 4.10 に各試料の交流磁化率の温度依存性を示す。いずれの試料も測定周波数を上げるほど T_{peak} が高温側にシフトする傾向は FA00 の場合と変わらないが、虚数成分のピークの高さに着目すると、FA00 の結果とは異なりいずれの試料も測定周波が増加するほどピーク値が高くなる結果が得られた。図 4.9 右下に各試料の $T_{\text{peak}}'/T_{\text{peak}}$ の測定周波数依存性を示す。粒子密度の高い試料は $T_{\text{peak}}'/T_{\text{peak}}$ の値が測定周波数に依存して単調に変化しており、FA00 で観測された超常磁性的性質とは異なる挙動を示していることが分かる。

そこで FA05~FA16 試料の T_{peak}' の測定周波数依存性を用いて critical slowing down のべき乗則によるフィッティングを試みた。もしこれらの試料が T_{peak} 近傍でスーパースピングラス転移を起こしているならば、 T_{peak} の周波数依存性は式(3-4)のべき乗則で表せるはずである。表 4.2 に各試料に対してフィッティングを行った結果をまとめる。フィッティングにより得られた動的臨界指数の値はいずれも過去のスピングラスなどで報告されている値に近い。一方で超常磁性緩和時間に注目すると、FA09, 05 の 2 試料ではフィッティングで得られた τ^* とフィッティングに用いた温度範囲における図 4.4 から見積もった Fe ナノ粒子の超常磁性緩和時間はオーダーが一致している。しかしながら FA16 試料のフィッティングで得られた τ^* は 10^{-14} s であり予想された超常磁性緩和時間 $10^{-10.8}$ s よりかなり小さな値となった。このように粒子間相互作用が大きな試料で τ^* が小さく見積もられる傾向は前章の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子においても見られたものである。

ここで交流周波数を 0.12 Hz から 1.2 kHz まで変化させたときの T_{peak} の変化幅 $\Delta T(f) = \Delta T_{\text{peak}}/[T_{\text{peak}}(12\text{Hz}) \Delta \log(2\pi f)]$ に着目してみる。スピングラスは超常磁性に比べて $\Delta T(f)$ が小さいことが知られている[4.7]。超常磁性的試料である FA00 では $\Delta T(f)=8\%$ であったが、FA05, 09 ではそれぞれ 5% と 3.5% であり、予想通りスピングラス的な試料では超常磁性的な試料より $\Delta T(f)$ が小さいという傾向が得られた。さらに相互作用が強い FA16 では $\Delta T(f) = 1.1\%$ とさらに小さい値となり、FA16 は相互作用の強い試料の中でも特異な測定周波数依存性を持つものと考えられる。

第4章

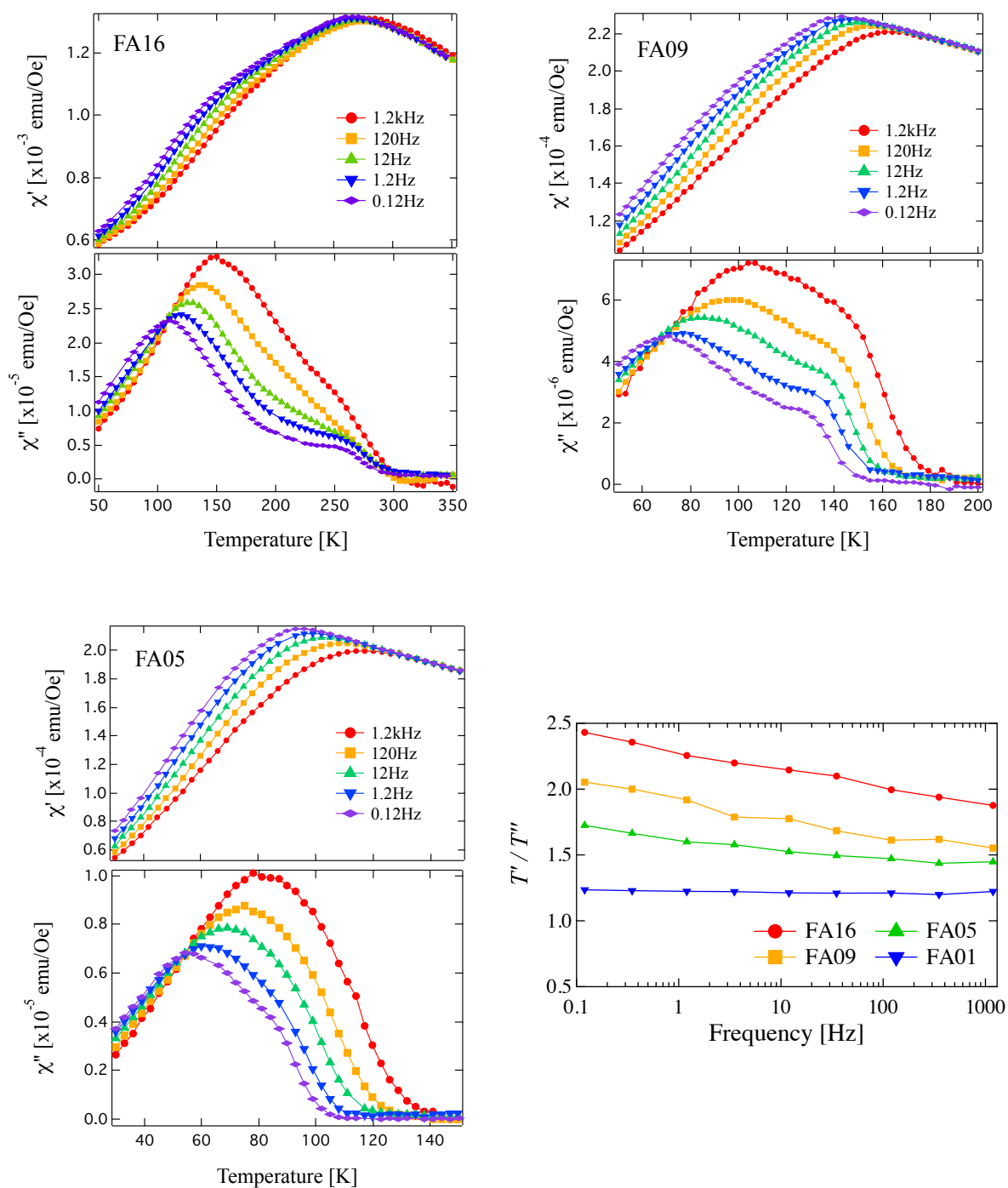


図 4.10 各試料の交流磁化率の温度依存性と $T'_{\text{peak}}/T''_{\text{peak}}$ の測定周波数依存

第4章

表 4.2 Critical slowing down べき乗則によるフィッティング結果

	FA16	FA09	FA05
$z\nu$	8.7 ± 0.8	8.5 ± 0.6	9.6 ± 1
T_g [K]	260 ± 1	132 ± 1	82 ± 2
$\log \tau^*$	-14 ± 1	-9.2 ± 0.2	-7.4 ± 0.1
$\log \tau$	-10.8	-9.7	-8.4
$\Delta T(f)$ [%]	1.1	3.5	5

critical slowing down フィッティングを行った FA16~05 について、フィッティングにより得られた T_g に着目すると粒子間相互作用の強い試料ほど T_g が高いことが分かる。前章でも議論した通りスーパースピングラスでは T_g と粒子間相互作用の間に式(3-5)のような比例関係が予想されている。FA16~09 に関して T_g と双極子相互作用の強さを比較した結果を表 4.3 にまとめる。各試料中で最近接サイトが占有されている確率 x は Fe のみからなる FA43 において 1 とし Fe/Au ナノ粒子集合体では Fe ナノ粒子の占積率に比例するものとして見積もった。

FA16 と FA09 では T_g と T_{dip} を繋ぐ比例定数がそれぞれ 0.90 と 1.31 となり、シミュレーションにより予想されている比例定数 0.95 ± 0.1 と比較的近い値が得られている。FA16 は critical slowing down により適切にフィッティングできていない可能性があったが、 T_g と T_{dip} の関係性は Monte Carlo シミュレーションにより予想されるスーパースピングラスのそれに近いと言える。一方 critical slowing down ではよくフィッティングできていた FA05 は比例定数が 4.23 となりシミュレーションの値とはかなり離れてしまっている。しかし、Monte Carlo シミュレーションは $x = 0.35 - 0.5$ の範囲で行われているため、今回の試料のように x が 0.35 以下では必ずしも適応できない可能性があることには注意が必要である。FA05 の結果がシミュレーションと一致しない理由には「FA05 がスピングラス的でないため」と「シミュレーション結果と比較できない試料であるため」の2つの理由が考えられるため、FA05 がスピングラス的であるか否かについてはこの結果のみからは判断できない。

第4章

表 4.3 $T_g = (0.95 \pm 0.1)xT_{dip}$ に基づく各試料の T_g と T_{dip} の比較

	FA16	FA09	FA05
T_g [K]	260	132	82
T_{dip} [K]	797	503	190
x	0.36	0.20	0.11
比例定数	0.90	1.31	4.10
シミュレーション値: 0.95 ± 0.1			

ここまでの実験結果からスピングラス的挙動が予想される FA16~05 の 3 試料に関して転移点以下でのスピングラス的挙動を確認するため、エイジング現象の測定を行った。測定温度は $0.7T_{peak}$ 、プローブ磁界は 1 Oe で測定し、零磁場冷却後の待ち時間は 300 s, 1000 s, 3000 s と変化させて磁化緩和の待ち時間依存性の測定を行った。

図 4.11 に各試料の緩和率の待ち時間依存性を示す。FA16, 09 の 2 試料に関しては緩和率がピークを示す時間が、冷却後の待ち時間を増やすほど長時間側に移動する典型的なスピングラス的エイジング現象が観測された。しかしながら、FA05 に関してはそのような傾向はほとんど見られなかった。このことからスピングラスの特徴が失われはじめる試料は FA05 と結論づけた。FA05 と FA09 の粒子間双極子相互作用の大きさと異方性エネルギーを比較すると FA09 が $E_{dip}/E_a = 31.1\%$ であり FA05 が 11.8% であった。したがって、スーパースピングラスの発現には E_{dip}/E_a に換算して 12% 以上の双極子相互作用が必要であることになる。前節の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子の実験結果から見積もられたスーパースピングラスの発現に必要な双極子相互作用は $E_{dip}/E_a > 12 \sim 7\%$ であった。両者の結果からスーパースピングラスの発現に必要な双極子相互作用の境界は物質に依存せず $E_{dip}/E_a \sim 12\%$ 付近にあることが推察される。

第4章

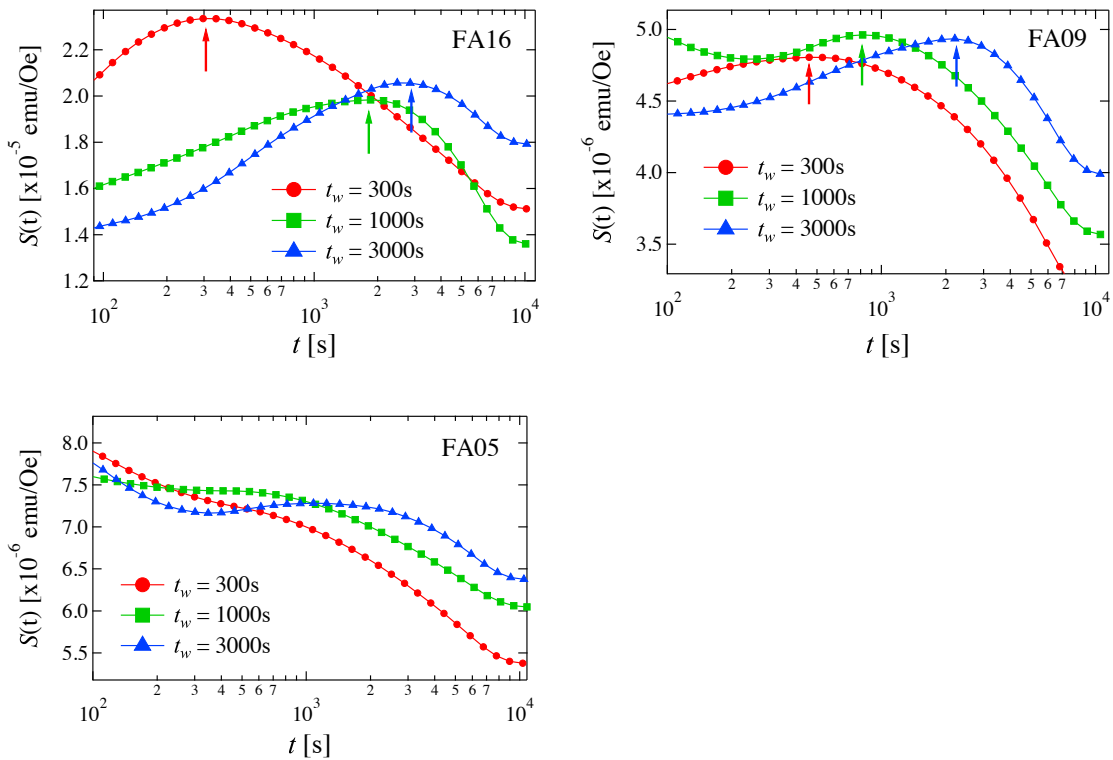


図 4.11 FA16, FA09, FA05 各試料の緩和率の待ち時間依存性

4.3.5 Fe ナノ粒子集合体の磁化の動的性質

Fe ナノ粒子のみで構成された試料 FA43 の交流磁化率の温度依存性を図 4.12 に示す。他の試料は実数成分、虚数成分ともにある温度で一つのピークを示すのに対して、FA43 は実数成分が 380 K 付近でピークを示し温度の低下とともにその磁化率は減少するが、150 K 付近に肩が見られる。一方、虚数成分では 380 K 付近で小さなピークを示したあとゼロに近い値となるが、実数成分に肩がでる 150 K 付近で比較的大きなピークを示す。このような交流磁化率の温度依存性は超常磁性やスピングラスよりも、高温側と低温側で 2 度の磁気転移を示すリエントラントスピングラスに類似している。典型的なリエントラントスピングラスの磁気転移と照らし合わせると、380 K 付近の T_{peak} で強磁性転移が、150 K 近傍の肩を示す温度 T_{hump} でスピングラス転移が起こっているものと考えられる。 T_{peak} と T_{hump} の周波数依存性からも支持される。 T_{peak} は 1.2 kHz から 0.12 Hz まで測定周波数にほとんど依存せず、超常磁性的な FA00 やスーパースピングラス的試料 FA09 の特徴と異なっている。このような極めて小さい周波数依存性は強磁性転移でよく見られる傾向である[4.8]。

第4章

一方 T_{hump} には弱い周波数依存性が見られ、その変化幅 $\Delta T(f)$ は 3% で FA09 の T_{peak} におけるスピングラス転移の周波数依存性に近い。 T_{hump} の測定周波数依存性を critical slowing down べき乗則の関係でフィッティングした結果を図 4.12 (c) に示す。測定点のばらつきが激しいため 1 回のフィッティングで τ^* , T_g , $z\gamma$ の 3 つのパラメーターを推定することが困難であったため、今回はまず 3 つのパラメーター動かして τ^* の値を最初に決定し、その後 τ^* を固定して最小二乗法により残り 2 つのパラメーター T_g , $z\gamma$ の値を推定した。得られた動的臨界指数 $z\gamma$ は 10.1 ± 3.8 で過去のスピングラスの報告と非常に近い。また、 τ^* に関してもフィッティングに使用した温度範囲で図 4.4 より予想される超常磁性緩和時間 τ が約 10^{-10} s であるのに対して、得られた τ^* は $10^{-9.43}$ s となり、予想された τ と非常に近い。したがって、 T_{hump} の測定周波数依存性はスピングラス転移のそれに非常に近く、FA43 は T_{hump} でスピングラス転移を生じている可能性が高い。一方この T_{hump} を双極子相互作用温度 T_{dip} と比較すると $T_{\text{hump}} = (0.057)T_{\text{dip}}$ となり、Monte Carlo シミュレーションから予想される $T_g = (0.95 \pm 0.1)T_{\text{dip}}$ とは一致しなかった。

Bedanta らの研究によれば、超強磁性となっている CoFe/Al₂O₃ グラニューラー薄膜ではスピングラスと異なる磁化緩和の待ち時間依存性や特異なメモリー若返り効果[4.9]が観測されている。FA43 の T_{peak} が強磁性転移であるならば、 T_{peak} 以下で超強磁性特有のエイジングやメモリー若返り効果が観測されるはずである。

図 4.13 に 270 K (~0.7T_{peak}) で測定した緩和率の待ち時間依存性を示す。緩和率がピークを示すまでの時間が待ち時間にほぼ比例する典型的なスピングラス的エイジング現象が観測された。同様のエイジング現象は T_{hump} 以下でも観測された。FA43 は強磁性相およびスピングラス相両方でスピングラス的スロウダイナミクスを示すことが実験的に確認された。さらに同じ FA43 試料に対してメモリー効果の測定を行った。零磁場冷却で 270 K まで冷却を行い、その温度で 1×10^4 s 待ち、さらに 10 K まで冷却してから 10 K から 400 K まで測定し、磁化の温度依存性を待ち時間を加えていない ZFC 磁化と比較した。その測定結果を図 4.14 に示す。待ち時間を加えた ZFC 磁化は、待ち時間を加えてない ZFC 磁化に比べて待ち時間を加えた温度付近で減少している。この特徴もまた、スピングラスで観測される結果とよく一致している。図 4.15 に T_{peak} 以下の 230 K と T_{hump} 以下の 100 K 両方で待ち時間を 1×10^4 s 加えた時の測定結果を示す。待ち時間を加えた ZFC 磁化は 230 K と 100 K 両方で減少するが、強磁性相であると考えられる 230 K での磁化の減少に比べて、スピングラス相であると考えられる 100 K ではより顕著でシャープな磁化の減少が観測された。一方、Chen らの研究[4.9]によると超強磁性が観測されている CoFe/Al₂O₃ グラニューラー薄膜では、磁場中冷却中に待ち時間を加えたメモリー効果の測定において、待ち時間を加えることで磁化が増加するというスピングラスとは逆の変化が観測されている。図 4.16 に磁

第4章

場中冷却中に 270 K で 1×10^4 s 待ち時間を加えたときの測定結果を示す。待ち時間を加えた FC 磁化は待ち時間のないものに比べて 270K 近くで減少する、この傾向はスピングラスで見られる特徴と類似している。これらエイジング現象やメモリー効果の結果から、FA43 は Kleemann らが観測した $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラー薄膜における超強磁性とは異なり、強磁性相であってもスピングラス的なスローダイナミクスを示すことが分かった。それゆえ FA43 で観測された強磁性相は単純な超強磁性(superferromagnetism)とは分類できない。一方、NiMn などのリエントラントスピングラスでは、2.3.5 節で説明した通り FA43 同様強磁性相においてもスピングラス的なエイジング現象やメモリー効果が観測されることがある。これより我々が FA43 で観測した磁性は超強磁性というよりは“リエントラントスーパースピングラス(reentrant superspin glass)”または “リエントラントスーパーフェロ(reentrant superferromagnetism)”であると解釈される。

現在まで超強磁性が観測されている系はごくわずかであり、特に典型的なものは 2.3.9 節で説明した Kleemann らが $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラー薄膜中で観測したものである。このグラニューラー材料中で観測される超強磁性では、粒子間に働く相互作用として磁気双極子相互作用の他にマトリクス中に存在する微小な CoFe クラスタを介したトンネル交換相互作用の存在が粒子間に強磁性相関を誘導するものと考えられている。それゆえ、静磁的な相互作用のみが存在する FA43 で観測される強磁性的振る舞いは、その発現機構が $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニューラー薄膜で観測されるものとは根本的に異なっているはずである。Luttinger と Tisza の計算によると、面心立方(fcc)格子状や体心立方(bcc)格子状に配列した双極子格子ではフェロ的な配列が最安定となることが指摘されている。今回用いた粉末状のナノ粒子集合体では液体に分散した状態から乾燥させる際に粒子が自己組織化し最密に集積する。このため、粉末状試料内部のナノ粒子では最密構造の fcc 格子状に配列している部分が多く存在すると考えられる。この様な Fe ナノ粒子の最密充填構造と Fe ナノ粒子自体の異方性エネルギーを超える大きな粒子間双極子相互作用が今回観測された超強磁性的秩序現象の原因になっているものと考えられる。

第4章

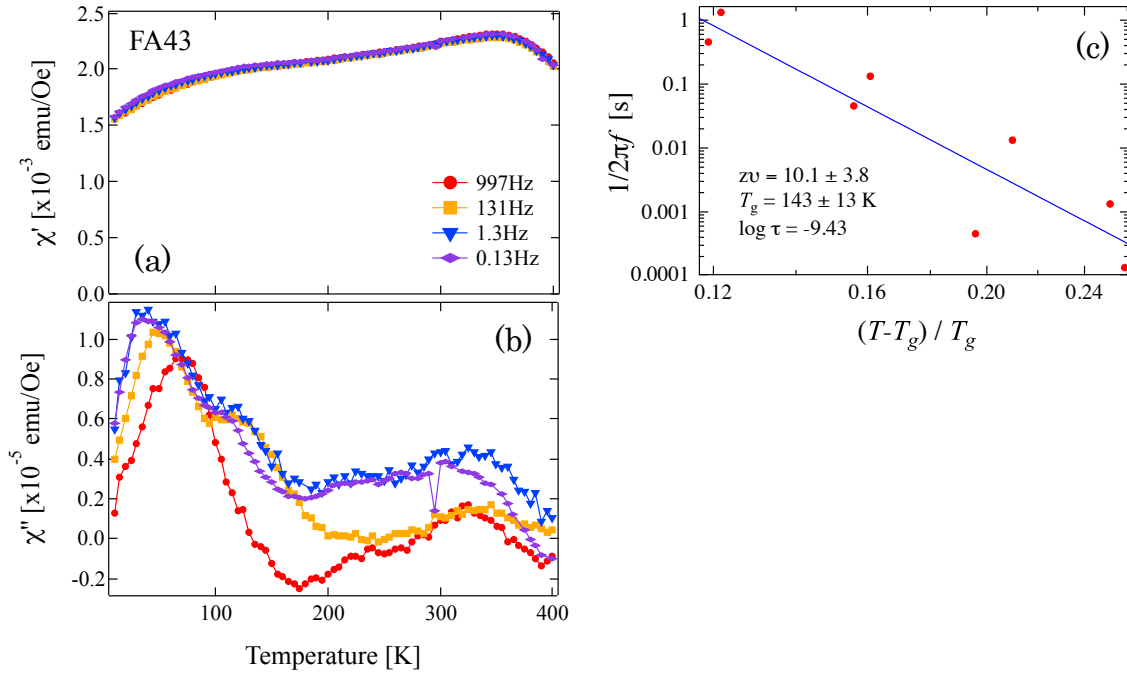


図 4.12 FA43 の交流磁化率の温度依存性と T_{hump} の測定周波数依存性を用いた critical slowing down べき乗則によるフィッティング

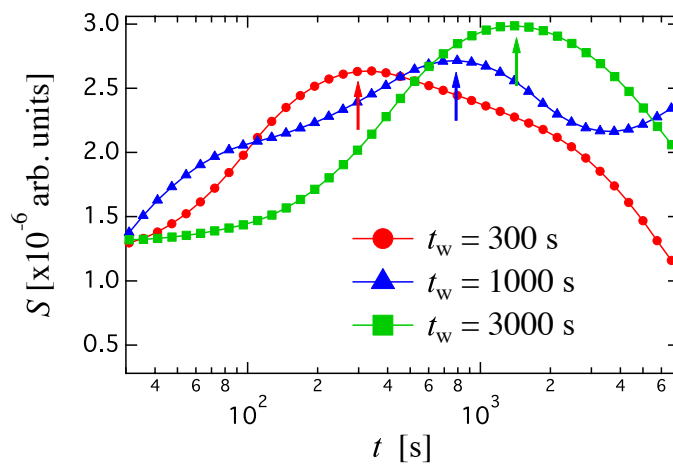


図 4.13 270 K において測定した緩和率の待ち時間依存性

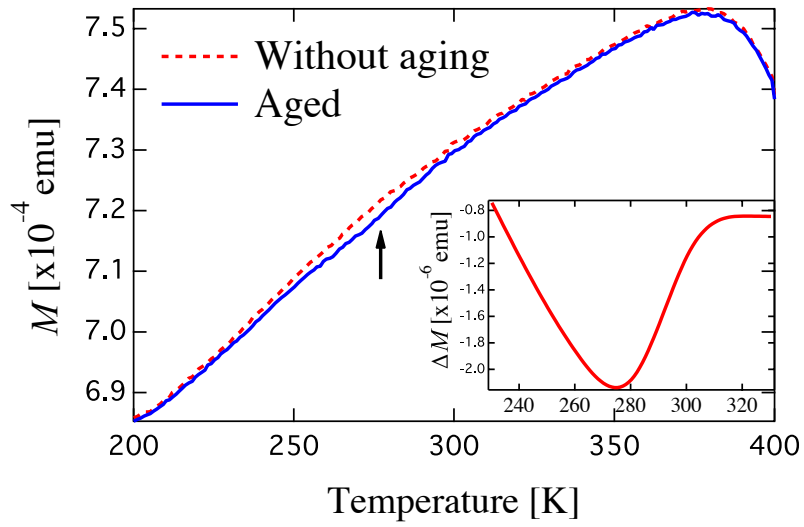


図 4.14 270 K で待ち時間を加えたゼロ磁場冷却曲線におけるメモリー効果

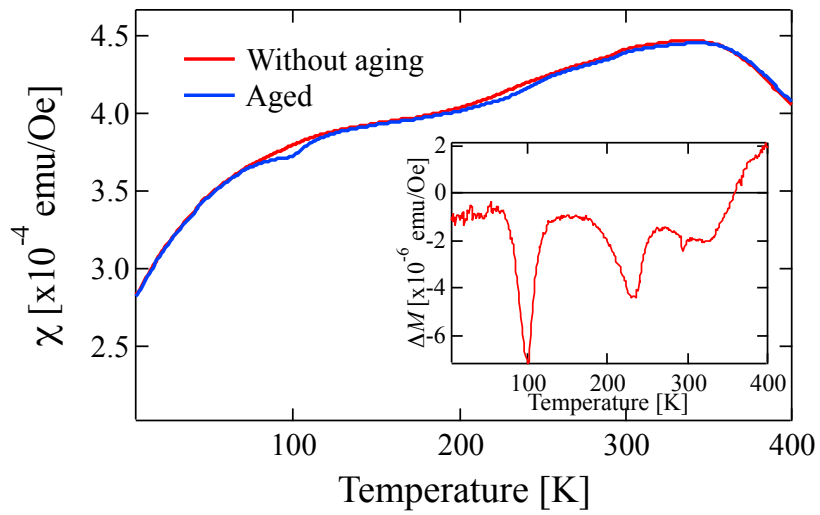


図 4.15 230 K と 100 K で待ち時間を加えたゼロ磁場冷却曲線におけるマルチメモリー効果

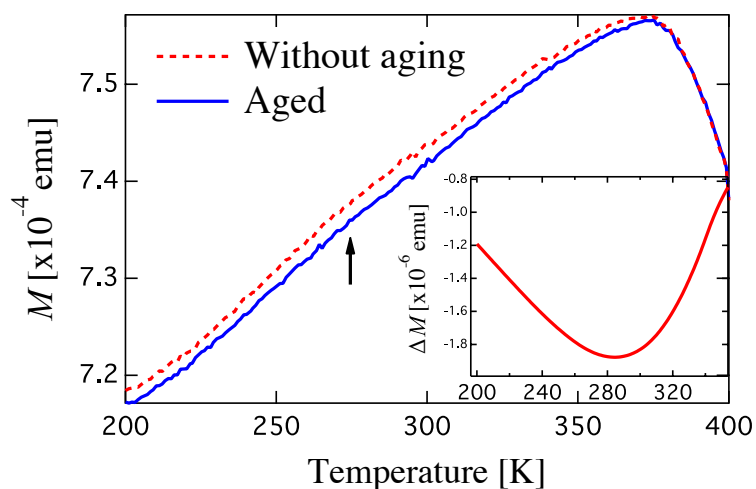


図4.16 270 Kで待ち時間を加えた磁場中磁場冷却曲線におけるメモリー効果

4.3.6 Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体の磁気相図

ここまでの測定結果をまとめて図 4.17 に Fe 粒子充填率に対してプロットした Fe/Au 共凝集集合体の磁気相図を示す。Fe 充填率 2%以下の領域では粒子間相互作用の影響が小さく、約 50 K にブロッキングがありそれより高温側では超常磁性状態である。Fe 充填率が 5%以上、すなわち粒子間相互作用が異方性エネルギーに対して約 12%を超えると T_{peak} はスピングラス転移点となり粒子間双極子相互作用の上昇とともに転移点も上昇する。転移点以下ではスピングラス相となっており磁気的スローダイナミクスが現れる。Fe ナノ粒子のみから形成され、双極子相互作用が異方性エネルギーとほぼ同等まで強い試料では転移点は 350 K を超える。しかしこの転移点はスピングラスのように測定周波数に依存せず、それゆえ、この転移は強磁性的転移と考えられる。また、その強磁性転移点以下の 150 K 付近では ZFC 曲線に肩が現れ、その肩の測定周波数依存性は T_g のそれと同様であるため T_{hump} において強磁性相からスピングラス相へのリエントラント転移が起きていると考えられる。スーパースピングラスとリエントラントスーパースピングラスの境界を決定することは難しい。なぜなら FA16 の T_{peak} に対する critical slowing down の解析により得られる τ^* が超常磁性緩和時間より非常に小さいため、 T_{peak} をスピングラス転移と対応させることができない。さらに ZFC 磁化には低温に小さい肩が現れる。その肩の周波数依存性もやはり critical slowing down でフィッティングすることが困難であるため、 T_{hump} をスピングラス転移と対応させることもできない。そのため FA16 をスーパースピングラスと考えるかリエントラントスーパースピングラスと考えるかについては、AC 測定の結果のみから判断

第4章

することは困難である。一方、FA16 の T_{peak} から見積もった T_g と E_{dip} の関係はモンテカルロシミュレーションの予測と非常に近い値となっていた。そのため FA16 は SSG に近い状態であると考えスーパースピングラスとリエントラントスーパースピングラスの境界は FA16 と FA43 の中間にあるものと結論づけた。

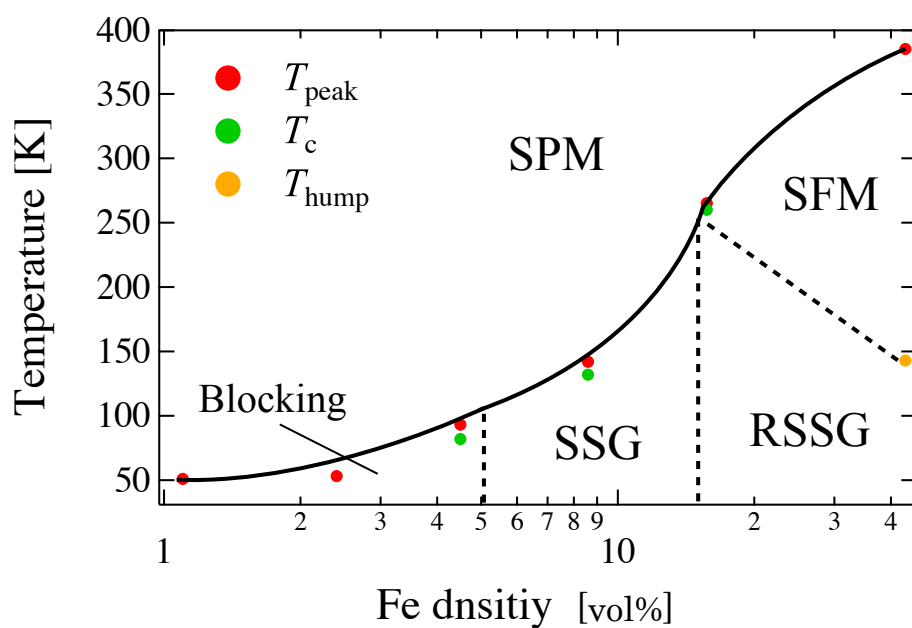


図 4.17 Fe ナノ粒子密度に対してプロットした Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体の磁気相図(SPM:超常磁性, SSG:スーパースピングラス, SFM:超強磁性, RSSG:リエントラントスーパースピングラス)

第4章

4.4 第4章のまとめ

本章では非常に強い自発磁化を有する Fe ナノ粒子を用いて粒子間相互作用が無視できるほど小さい超常磁性的な試料から粒子間相互作用が支配的に強いナノ粒子集合体を Au ナノ粒子との共凝集により系統的に作製し、その磁気ダイナミクスの変化を調べた。

Fe 密度が 0.1 % 以下となる試料では超常磁性的な特徴が観測されたが、Fe ナノ粒子密度が 5 % を超える試料では ZFC 曲線のピークはスピングラス転移点と同様の critical slowing down でよく説明できる測定周波数依存性を示し、転移点以下ではスピングラス的なエイジング現象が観測される。この結果からスーパースピングラスの発現には粒子の異方性エネルギーに対して 12% 以上の粒子間双極子相互作用が必要であることが分かった。この結果は前節で得られた結論ともほぼ一致している。

最も粒子間相互作用が強い Fe ナノ粒子のみからなる試料では高温側で測定周波数に依存しない強磁性的な転移と低温側でスピングラス的な転移を起こすリエントラントスピングラスと同様 2 段階磁気転移が起きていることを強く示唆する結果が得られた。また、この試料の強磁性相で観測されるエイジング現象とメモリー若返り効果は、超強磁性で報告されているものとは異なりスピングラスで報告されている特徴を有する。

第4章

4章の参考文献

- [4.1] H. Kura, M. Takahashi, and T. Ogawa, *J. Phys. Chem. C* **114**, 5835 (2010).
- [4.2] T. Ogawa, H. Kura and M. Takahashi, *Scripta Materialia* **64** 1067 (2011).
- [4.3] S. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, F. Senocq, P. Lecante, *Chem. Commun.* 1 1945 (2000).
- [4.4] H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5835 (2010).
- [4.5] H. Mamiya, I. Nakayama, T. Furubayashi, M. Ohnuma, *Trans. Magn. Soc. Japan*, **2**, 36 (2002).
- [4.6] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997).
- [4.7] J. A. Myddosh, *Spin glasses: an experimental introduction*, p.64-69, (Taylor & Francis, 1993).
- [4.8] W. Kleemann, O. Petravic, Ch. Binek, G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Phys. Rev. B* **63**, 134423 (2001).
- [4.9] X. Chen, W. Kleemann, O. Petravic, O. Sichelshmidt, S. Cardoso and P. P. Freitas, *Phys. Rev. B* **68** 054433(2003).

第 5 章

交流非線形磁化率を用いた Fe ナノ粒子集合体の臨界指数の推定

5.1 緒言

前章の結果より Fe のみからなるナノ粒子集合体では、350 K を超える高温で強磁性転移と類似した測定周波数に依存しない磁気転移が観測された。しかしながら、その転移点以下で観測されたエイジング現象やメモリー若返り効果などはスピングラスで観測されるものと同様であった。そのため、Fe ナノ粒子集合体で観測された磁気転移がスピングラス転移であるか強磁性転移であるかについての判断は難しい。

そこで本章は非線形磁化率で観測される臨界挙動に着目する。スピングラスや強磁性体では、2.3.6 節で説明した通り非線形磁化率の磁気転移点近傍で磁化が発散的な振る舞いを見せる臨界挙動が観測される。また、この臨界発散から得られる臨界指数 γ はスピングラス転移と強磁性転移では異なる値が報告されている。そのため、Fe ナノ粒子集合体が起こしている磁気転移の臨界指数を見積もることで、それがスピングラス的な転移であるのか強磁性的な転移であるかについてより詳細に議論できるはずである。

本章では Fe ナノ粒子集合体の交流非線形磁化率を測定し、第 3 高調波磁化率の臨界挙動を観測する。またそこから見積もられる臨界指数の値から、Fe ナノ粒子集合体が高温で起こす磁気転移をより詳細に特徴付けることを目的とする。

5.2 試料作製

臨界発散測定時は、転移点近傍で試料の磁化率が非常に大きくなるため試料の反磁界の影響を受けやすい。そのため本節では Fe ナノ粒子を基板上に薄膜状に堆積させた集合体を用いて、試料の反磁界の影響が少ない面内方向に交流磁界を印加することで交流非線形磁化率の測定を行う。薄膜状ナノ粒子集合体の作製法としては、ディップコーティング法を応用してナノ粒子を基板上に自己組織化させる手法を用いた。具体的な作製手順は以下の

通りである。

- ① 3 mm×10 mm の大きさに切り出したシリコン基板の上に、簡易スパッタ装置を用いて膜厚 150 nm 程度の Au 薄膜を作製する。
- ② 1-オクタデカンチオールをエタノールに溶解させ、濃度 1 mmol/l のオクタデカンチオール溶液を作製し、①で作製した Au 薄膜を溶液に浸す。このときオクタデカンチオールが Au 薄膜表面に吸着し、基板表面が疎水性となる。
- ③ 約 24 時間後、基板を溶液から引き上げ、基板表面をエタノールにより洗浄する。
- ④ Ar パージされたグローブボックス内で Fe ナノ粒子を約 5 mg/cc の濃度になるようヘキサンに分散させ、そのナノ粒子分散液に対してほぼ垂直に Au 薄膜基板を浸けてそのまま 10 時間ほど静置する。このときヘキサンが蒸発すると同時に Au 薄膜基板上に Fe ナノ粒子が自己組織化しながら堆積する。
- ⑤ 十分ヘキサンが蒸発したのち、Fe ナノ粒子が堆積している部分だけを切り出し最終的に 3 mm×3 mm の大きさの基板を回収する。疎水化処理を行っていない裏面上に付着したナノ粒子は、ヘキサンを染み込ませた綿棒で全て拭き取り、基板表面に自己組織化した薄膜状 Fe ナノ粒子集合体のみを測定試料とした。

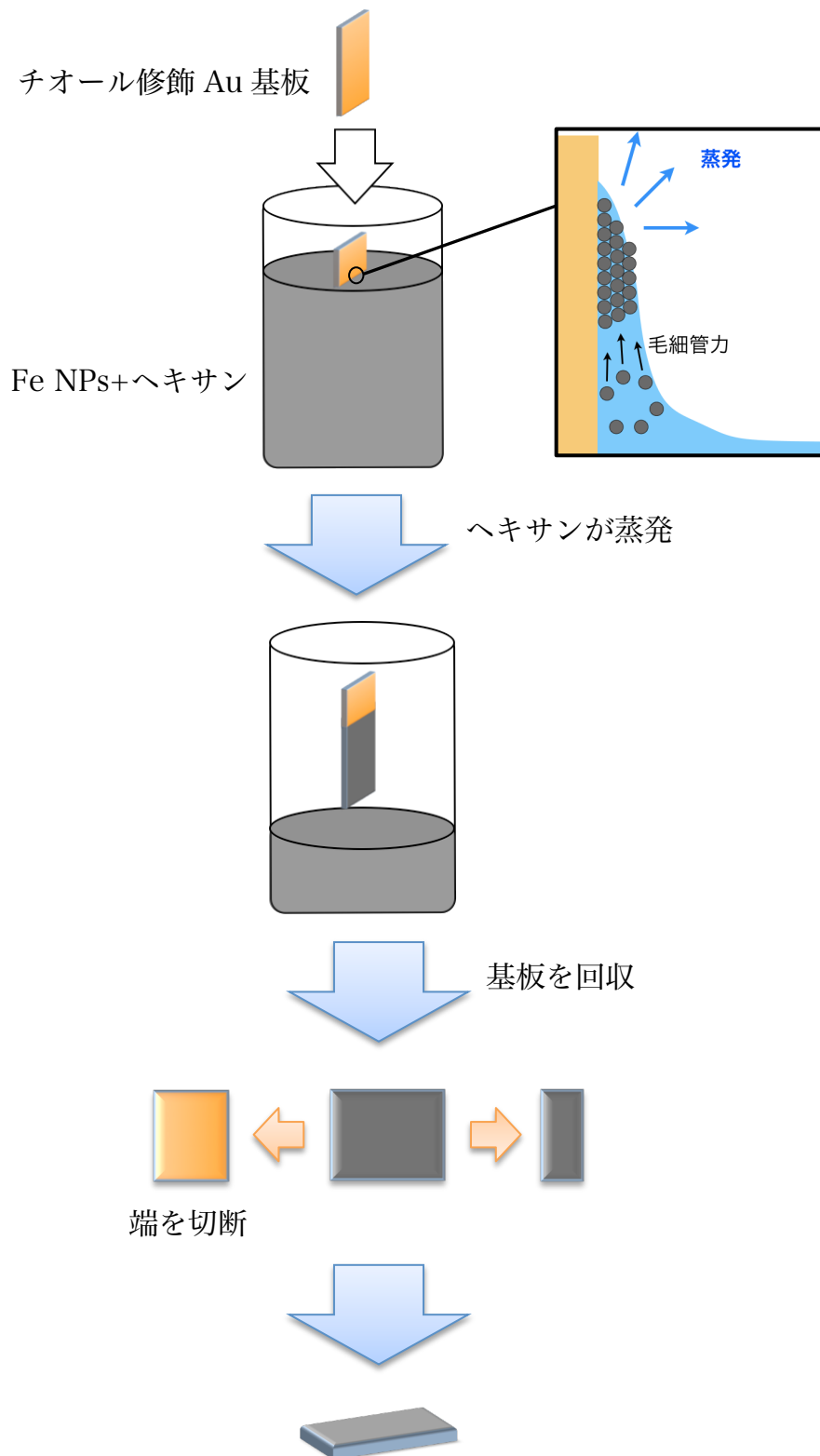


図 5.1 薄膜状試料の作製手順

5.3 評価方法(交流非線形磁化率測定)

交流非線形磁化率の測定には Quantum Design 社製 Physical Properties Measurement System (PPMS)の交流磁気測定(ACMS)オプションを用いた。ACMS オプションでは 10 Hz ~ 10 kHz までの通常の交流磁化率測定に加え最大 10 倍までの高調波磁化率の同時測定が可能である。試料基板を Fe ナノ粒子の酸化を防ぐためグローブボックス中で PTFE チューブ内に封入し測定試料とした。試料ホルダーには前章までの測定と同様ストローを用い、図 5.2 のように試料基板が入った PTFE チューブをストロー片によりストロー内に固定した。試料の磁化は十分に大きいため、磁気測定時の PTFE チューブおよびストローからの磁気的な寄与は十分小さいとして無視した。

PPMS 内の測定スペースには、通常数 Oe 程度の残留磁界が存在する。交流非線形磁化率に現れる臨界挙動は外部磁界に対して非常に敏感である。本研究では磁化率を事前に見積もっておいた超常磁性状態の Fe ナノ粒子標準試料を用いてサンプルスペース内の残留磁界を見積もり、PPMS に内蔵された超伝導マグネットによりその残留磁界を打ち消しながら交流磁化率測定を行った。以下に本研究の測定条件をまとめる。

装置	: Quantum Design 社製 PPMS (ACMS オプション)
試料部残留磁界	: 0.1 Oe 以下
交流磁界強度	: 0.5 ~ 1 Oe (装置内コイルを使用)
測定周波数	: 997 Hz
測定温度	: 10 ~ 350 K

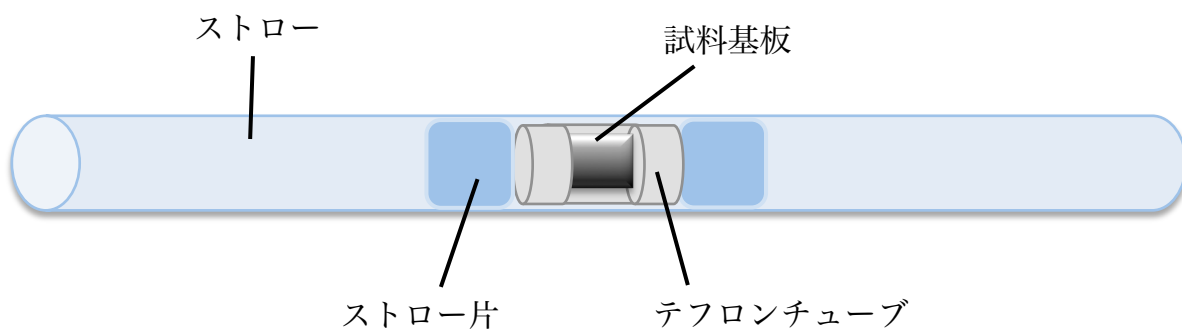


図 5.2 測定用試料の模式図

5.4 実験結果および考察

5.4.1 薄膜状集合体の表面観察

図 5.3 に本章の実験に用いた Fe ナノ粒子の TEM 像を示す。平均粒径 8.95nm, 体積分散 23%の Fe ナノ粒子を作製した。図 5.4 に走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した薄膜状 Fe ナノ粒子集合体の表面像を示す。薄膜状集合体表面には、数十粒子層ほどの深さをもつと見られる無数のひびが観察された。また、50 万倍に拡大した SEM 像から集合体中の Fe ナノ粒子はほぼ最密に充填されている様子が観察された。

このような集合体中に無数の亀裂が入った原因は、試料の作製法に由来するものと考えられる。今回用いた薄膜状試料の作製法では、基板表面にヘキサン分散状態のナノ粒子を接触させ、ヘキサンが蒸発する際に基板上にナノ粒子が付着することで薄膜状の粒子集合体を作製している。基板上に堆積した直後のナノ粒子集合体にはかなりの量のヘキサンが含まれていると推測される。その後集合体中に含まれるヘキサンが蒸発する際に、粒子同士にはさらに凝集しようとする力が働くため試料表面に亀裂が生じるものと考えられる。このような集合体表面に亀裂が生じる現象は、液体分散状態のナノ粒子を用い液体が蒸発する際の自己組織化により作製されるナノ粒子集合体でよく見られる現象である[5.1]。

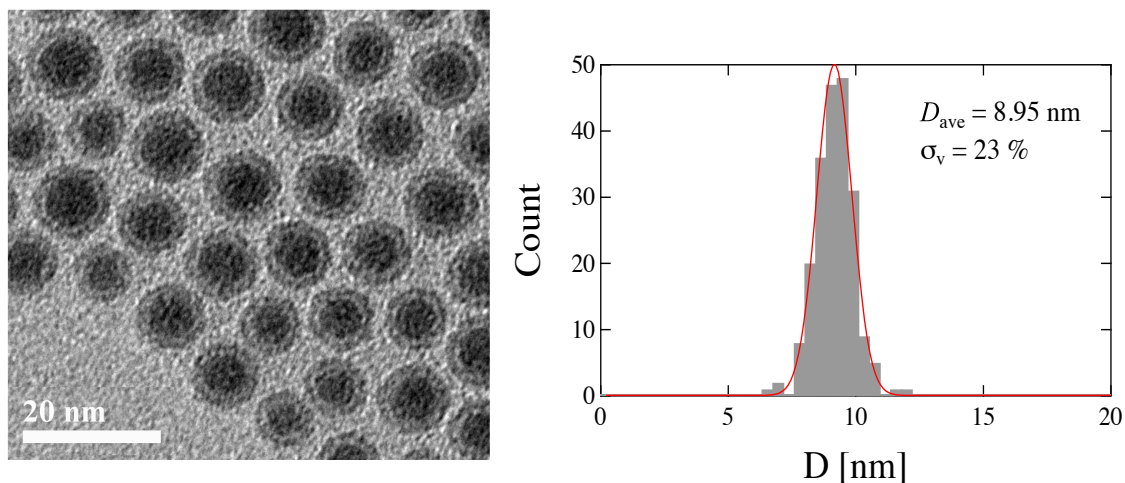


図 5.3 試料に用いた Fe ナノ粒子の TEM 像とその粒径分布

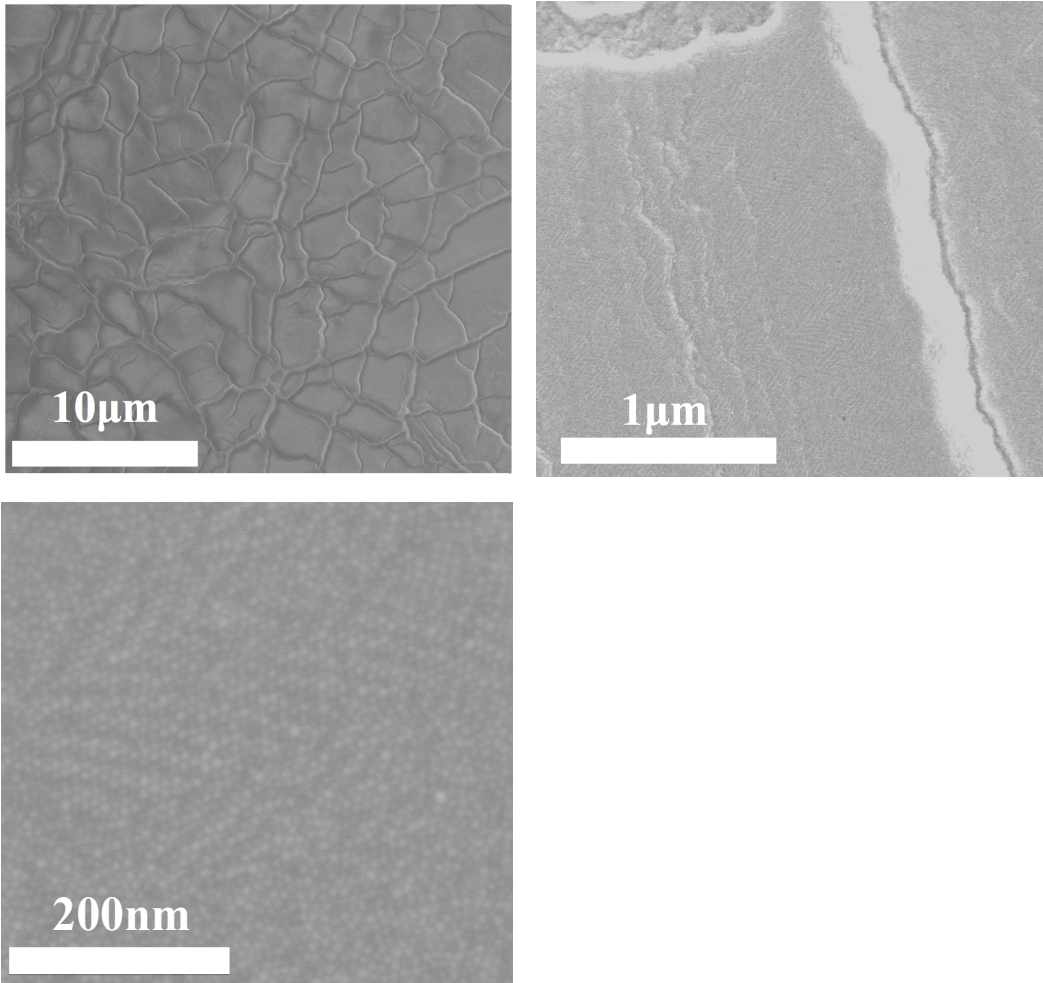


図 5.4 薄膜状 Fe ナノ粒子集合体表面の SEM 像

5.4.2 薄膜状集合体の磁化の磁場依存性

図 5.5 に薄膜状ナノ粒子集合体の磁化の磁場依存性を示す。測定は超強磁性転移温度以下であると考えられる 150 K で行った。前章の議論より Fe ナノ粒子の飽和磁化やナノ粒子集合体の密度は既知である。そこで試料の飽和磁化の大きさを基に、粒子集合体が基板全面に最密かつ均質に存在すると仮定して、薄膜状集合体の平均膜厚を見積もったところ、その厚さは約 $2.0 \mu\text{m}$ と見積もられた。これは約 160 ナノ粒子層に相当する膜厚である。しかしながら、実際の試料中には多くの亀裂や膜厚の分布があることが SEM による表面観察から分かっているため、この膜厚はあくまで参考程度の値であると言える。

薄膜面内と面直で測定した磁化を比較すると、磁場を薄膜面内に加えたときの磁化は、磁場を面直に加えて測定した磁化に比べてより小さい磁場で飽和に達することが分かる。粒子同士に粒子間相互作用が働かずナノ粒子が磁氣的に孤立している場合には、試料のどの方向に磁場を印加してもその磁化曲線の形は変わらないはずである。今回、薄膜面内と面直方向で試料形状を反映して磁化曲線に差が明確に見られたことから、ナノ粒子同士が磁氣的に結合し集合体としての磁気特性が現れていることが分かる。2つの磁化曲線の差が試料の薄膜状の形状磁気異方性を反映しているならば、両曲線により囲まれる部分の面積は形状磁気異方性エネルギーと考えられ、面内方向と面直方向における反磁界中での自己エネルギーの差として

$$E_d = \frac{M_s^2}{2\mu_0} (N_{\perp} - N_{\parallel}) \quad (5-1)$$

と表せる。ここで N_{\perp} と N_{\parallel} は面直方向と面内方向の反磁界係数である。両曲線で囲まれる面積を積分することで形状磁気異方性エネルギー E_d を見積もると $9.65 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ と見積もられた。また反磁界係数には $N_{\perp} + 2N_{\parallel} = 1$ という関係があるため、これと式(5-1)からそれぞれの反磁界係数の値を見積もると $N_{\parallel} = 0.02$, $N_{\perp} = 0.96$ という値が得られた。試料基板の大きさは一辺が約 2~3 mm であり、飽和磁化から見積もった平均膜厚は約 $2 \mu\text{m}$ であることから、試料には面内と面直方向で約 1000 倍のアスペクト比があり、面内方向の反磁界係数は 0.001 程度であることが期待される。しかし、実際の反磁界係数はそこまで小さな値とならなかった。これは薄膜状集合体が十分に均質な膜状となっていないためであると考えられる。

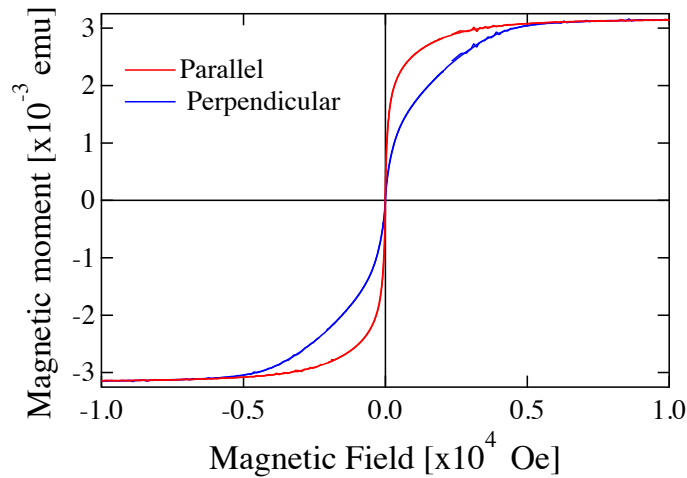


図 5.5 薄膜状ナノ粒子集合体の磁化の磁場依存性。赤線は薄膜面内に磁場を印加したとき、青線は面直方向に磁場を印加したときの結果

5.4.3 Fe ナノ粒子集合体の交流非線形磁化率測定

図 5.6 にバルク状のナノ粒子集合体の交流磁化率の温度依存性を示す。周波数 $f = 997$ Hz で測定を行った。線形磁化率 χ_0' は 4 章の結果と同様高温側 (~ 315 K) でピークを示し低温 (~ 150 K) で肩を示す。今回測定した Fe ナノ粒子は 4 章で用いた粒子より粒径が小さく、粒子間相互作用が小さいため T_{peak} が 315 K と 4 章の Fe ナノ粒子集合体と比較して低下している。また第 3 高調波磁化率 χ_2' に着目すると、 χ_0' の T_{peak} と同じ温度でピークが観測された。しかし非線形磁化率の強度は弱く、臨界挙動のピークの大きさも非常に小さい。これはバルク状集合体の反磁界の影響をうけ、 T_{peak} 付近で起こる臨界挙動の発散的振る舞いが抑制されてしまったためであると考えられる。

図 5.7 に薄膜状ナノ粒子集合体の交流磁化率の温度依存性を示す。交流磁界は面内方向に $h_{\text{ac}} = 0.5$ Oe を印加しバルク状集合体のときと同様 $f = 997$ Hz で測定を行った。バルク状集合体の χ_0' が T_{peak} 付近でカスプ状のピークを示したのに対して、薄膜状集合体の χ_0' は 300 K 付近で急峻なピークが観測された。この急峻なピークはスピングラス転移というよりも、強磁性転移の特徴に近い。加えて、第 3 高調波磁化率では 300 K 付近に臨界挙動と考えられる正と負に符号が反転する様子が観測された。バルク状集合体の χ_2' のピーク強度は χ_0' のそれに比べて約 4 桁小さい値であったが、薄膜状集合体の χ_2' のピーク強度は χ_0' と比べて約 2 桁小さい値である。このことから薄膜状集合体の非線形磁化率に現れた臨界挙動

がバルク状集合体の場合と比べて非常に大きいものであることがわかる。

第2高調波磁化率は通常の交流磁化測定では観測されないはずであるが、今回の測定では300K付近に臨界挙動の様な急峻なピークが観測された。これは測定スペース内の微小な残留磁界の影響であると考えられる。測定磁界 h の他に外部からの磁界 H_{ex} が存在すると、誘起される磁気モーメントは非線形磁化率を用いて

$$\begin{aligned} m &= \chi_0(h + H_{ex}) + \chi_2(h + H_{ex})^3 + \dots \\ &= \chi_0 H_{ex} + (\chi_0 + 3\chi_2 H_{ex}^2)h + 3\chi_2 H_{ex} h^2 + \chi_2 h^3 + \dots \end{aligned} \quad (5-2)$$

と表せ、本来 h^3 に比例する非線形磁化率 χ_2 が h^2 に比例する項にも現れるようになる。今回の第2高調波磁化率に見られた臨界挙動はこの $3\chi_2 H_{ex}$ を測定したものであると考えられる。したがって第2高調波磁化率も第3高調波磁化率も同様に非線形磁化率 χ_2 の臨界挙動を観測しているものと考えられるが、両者はピークの形が異なっている。 χ_2' のピークの現れ方は測定周波数に依存することが過去の研究で報告されている[5.2]。そのため測定周波数を適切に選択すれば、両者のピークの形状は一致するはずである。

χ_0' , χ_1' , χ_2' を還元温度 $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ に対して対数スケールでプロットしたものを図5.8に示す。転移点 T_c はバルク状集合体がピークを示し、第2高調波磁化率と第3高調波磁化率両者が負方向にピークを示した 315 ± 1.5 K と決定した。プロットはいずれも T_c よりも高温側の超常磁性状態から磁気転移が起こる近傍のデータを用いた。磁化率の臨界挙動を

$$\chi \propto \varepsilon^{-\gamma} = \left| (T - T_c) / T_c \right|^{-\gamma} \quad (5-3)$$

と表せるとして、図5.8の高温側の勾配を用いて臨界指数 γ を見積もった。 χ_2' は測定周波数によりピークの形状が変化するが、適切な ε の範囲で臨界指数を見積もれば、臨界指数の値はピーク形状によらずほぼ一定となることが過去に報告されている[5.2]。線形磁化率から見積もられた $\gamma = 1.22 \pm 0.13$ という値は、過去に強磁性転移で報告されている $1 \sim 1.64$ [5.3-7] と非常に近い。加えて第2高調波磁化率と第3高調波磁化率から見積もられた値は両者とも $4 \sim 6.2$ [5.3-7] という強磁性転移における γ_2 の過去の報告値と誤差の範囲で一致している。これらの結果は、いずれも薄膜状 Fe ナノ粒子集合体が 315 K で強磁性転移を起していることを強く示唆している。

一方、薄膜状集合体の χ_0' の 150 K 付近にはバルク状集合体のようなりエントラント転移と考えられる肩が見られない。これは薄膜状集合体の転移点付近のピークが非常に強いため、ピークの裾にりエントラント転移の小さな肩が隠れてしまったためであると考えられる。バルク状集合体では強い反磁界の影響で強磁性転移点における臨界発散が抑制されピ

ークが小さいため、最低温(10 K)から T_{peak} まで磁化率の値は 50%程度しか上昇しない。一方、薄膜状集合体は最低温の磁化率に比べて T_{peak} の磁化率は約 40 倍大きくなる。薄膜状集合体ではこの様な大きなピークが低温まで裾を引いているためリエントラント転移の肩が明確に観測されなかったと解釈できる。

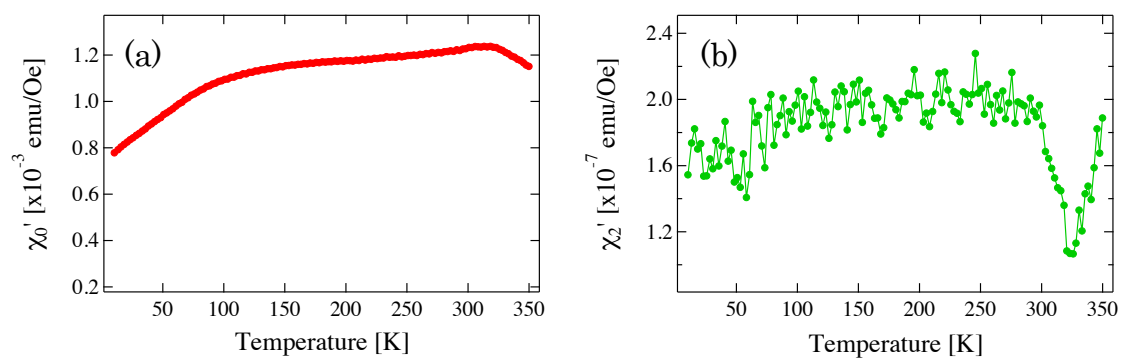


図 5.6 バルク状 Fe ナノ粒子集合体の交流磁化率の温度依存性
(a)線形磁化率, (b)第 3 高調波磁化率

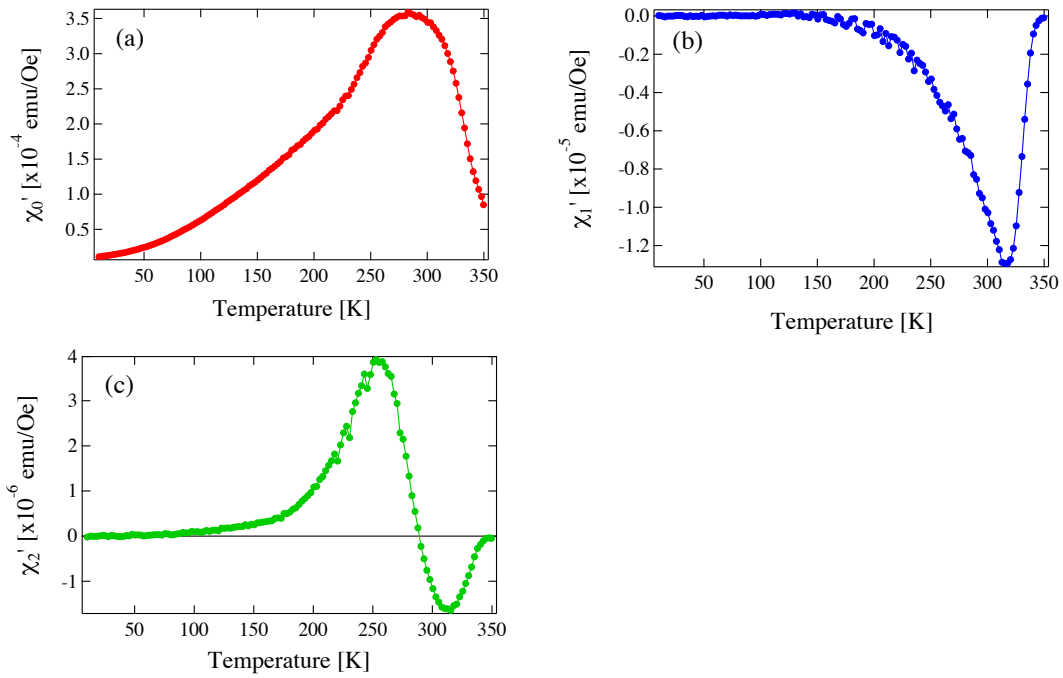


図 5.7 薄膜状ナノ粒子集合体の交流磁化率の温度依存性
 (a)線形磁化率、(b)第2高調波磁化率、(c)第3高調波磁化率

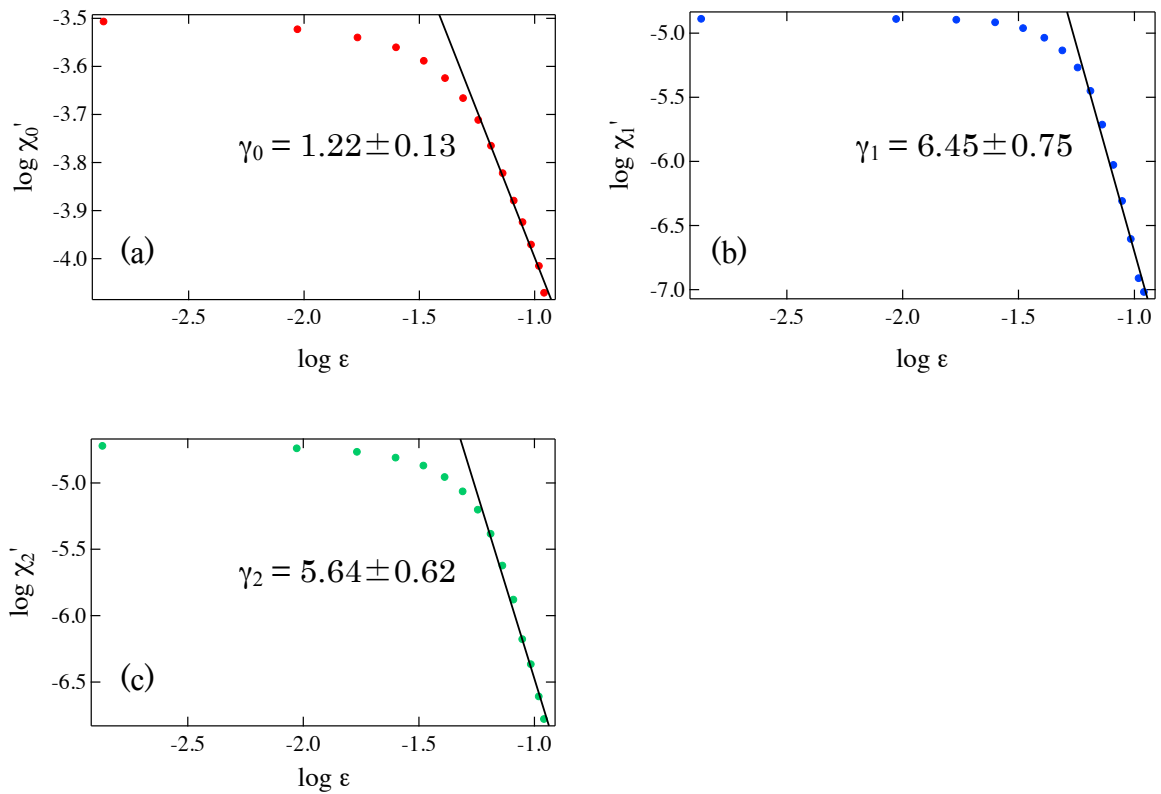


図 5.8 交流磁化率と還元温度 ε の対数スケールプロット
 (a)線形磁化率、(b)第2高調波磁化率、(c)第3高調波磁化率

5.5 第5章のまとめ

本章では Fe ナノ粒子集合体で観測される磁気転移をより詳細に特徴付けるため、交流非線形磁化率の高調波成分に観測される臨界挙動からその臨界指数を見積もった。臨界挙動は試料の反磁界の影響を受けやすいため、薄膜状のナノ粒子集合体を作製し、反磁界の影響が小さい薄膜面内方向に交流磁界を印加し測定を行った。

試料の面内方向に交流磁界を印加しながら交流非線形磁化率の測定を行ったところ、線形磁化率は 300 K 付近で急峻に立ち上がるピークが観測され、第 2 高調波磁化率と第 3 高調波磁化率にも 315 K に臨界挙動と考えられるピークが観測された。 $T_c=315$ K とし、各磁化率の臨界指数 γ を見積もったところ、線形磁化率、高調波磁化率ともに強磁性転移で報告される値と近い臨界指数が得られた。これより Fe ナノ粒子集合体中で観測される磁気転移が強磁性転移であることが強く示唆された。

5章の参考文献

- [5.1] I. Lisiecki, D. Parker, C. Salzemann, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **19**, 4030 (2007).
- [5.2] T. Shirane, T. Moriya, T. Bitoh, A. Sawada, H. Aida, and S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 951 (1995).
- [5.3] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [5.4] J. C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B*, **21**, 3976 (1980).
- [5.5] E. Carré and J. Souletie, *J. Magn. Magn. Mater.* **72**, 29 (1988).
- [5.6] T. Bitoh, T. Shirane, and S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2837 (1993).
- [5.7] H. P. Kunkel and G. Williams, *J. Magn. Magn. Mater.* **75**, 98 (1988).

第 6 章 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ コアシェルナノ粒子集合体を用いて粒子間距離が均一に制御されたナノ粒子集合体を作製した。粒子間距離が大きく粒子間の磁気双極子相互作用影響が弱い試料は粒子間相互作用を考慮した超常磁性モデルである MT モデルでよく説明できる磁氣的振る舞いを示す。

一方粒子間距離が近づくと ZFC 曲線がピークを示す温度 T_{peak} が上昇し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 密度が最も高い集合体では T_{peak} と双極子相互作用温度 T_{dip} がほぼ同程度となった。そのような集合体の T_{peak} の測定周波数依存性は critical slowing down のべき乗則でよく説明され、得られた動的臨界指数はスピングラスで報告されるものと非常に近い。また T_{peak} 以下の低温ではスピングラスと同様のエイジング現象が観測され、集合体がスーパースピングラスとなっていることが確認された。

粒子間距離が 14 nm 以下の試料ではこのようなエイジング現象が観測されるのに対し、粒子間距離が 18 nm となると T_{peak} 以下でのエイジングがほとんど見られなくなった。この結果からスーパースピングラスが発現するためには粒子間隔が約 17 nm 以下程度となるまで粒子同士が接近する必要があることが分かった。したがってスーパースピングラスの発現に必要な双極子相互作用 E_{dip} の大きさは粒子自体の異方性エネルギー E_a に対して 7~12%程度であると考えられる。

- (2) 非常に強い自発磁化を有する $\alpha\text{-Fe}$ ナノ粒子を用いて、Fe ナノ粒子密度が異なる Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体を作製した。Fe ナノ粒子の密度が 0.1vol%以下の試料は理想的な超常磁性的振る舞いを示す。Fe ナノ粒子の密度が増加すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の場合と同様に T_{peak} が高温に移動し、Fe ナノ粒子密度が 10 vol%程度の試料では、 T_{peak} がスピングラス転移点と同様の測定周波数依存性を示し、 T_{peak} 以下でエイジング現象が観測される典型的なスーパースピングラス現象が観測された。しかし、Fe ナノ粒子密度が 4.5 %の試料ではエイジング現象が観測されず、Fe ナノ粒子集合体中にスーパースピングラスが生じるためには約 5%以上の Fe ナノ粒子密度が必要なが分かった。これより Fe/Au 共凝集ナノ粒子集合体中でスーパースピングラスが生じるために必要な粒子間相互作用を見積もると $E_{\text{dip}}/E_a > 11.8\%$ となる。これは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ で得られた結果とほぼ一致しており、このスーパース

第6章

ピングラスの発現条件は粒子の種類や粒子の配列状態にほぼ依存しないことが示唆された。

一方、もっとも Fe ナノ粒子密度が最も高い Fe ナノ粒子のみから構成される試料は、スピングラス的エイジング現象は観測されたが T_{peak} が測定周波数に依存せず、スーパースピングラスとは異なる特徴を示した。この試料では T_{peak} 以下で ZFC 磁化に肩が見られ、その肩が現れる温度 T_{hump} の測定周波数依存性はスピングラスと類似の特徴を持つ。これより、Fe ナノ粒子のみで構成された試料はリエントラントスピングラスと同様の特徴を持つことが分かった。

- (3) Fe ナノ粒子集合体を基板上に薄膜状に堆積させた薄膜状ナノ粒子集合体に対して交流非線形磁化率の測定を行ったところ、線形磁化率では 300K 付近で急峻なピークが観測され、第 2, 第 3 高調波磁化率には臨界挙動と考えられる特徴的なピークが観測された。線形磁化率と第 3 高調波磁化率それぞれの臨界指数を見積もったところ、それぞれ $\gamma_1 = 1.22 \pm 0.13$, $\gamma_2 = 5.64 \pm 0.62$ と見積もられ、強磁性転移で得られる値と近いことが分かった。このことから Fe ナノ粒子集合体の T_{peak} で起こる磁気転移が強磁性転移の類似現象である事が示唆された。

以上より、これまでその発現条件が明確でなかったスーパースピングラスに関して、双極子相互作用が主要な原因である場合 $E_{\text{dip}}/E_a > 12\%$ という発現条件が物質に依存せず存在することを見出した。この知見により今後新規な磁性ナノ粒子やその集合体を作製した際、そのナノ粒子の異方性エネルギーと自発磁化の大きさから、集合体がどのような磁性を示すかを簡便に予測することが可能となると考えられる。これは将来的に磁性ナノ粒子集合体を磁気応用材料として用いる際のひとつの設計指針となると期待される。

また、 $E_{\text{dip}} > E_a$ となり粒子がほぼ最密に充填されているナノ粒子集合体中では、双極子相互作用のみで強磁性転移が生じる可能性が示唆された。これはナノ粒子集合体が従来までの強磁性材料とはその発現機構が根本的に異なる強磁性材料となる可能性を示すものである。今後更なる研究により磁性ナノ粒子集合体を基盤とした新規な特性を有する強磁性体の発見が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、絶えず貴重な御指導と御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 佐藤徹哉教授に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 太田英二教授に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部応用化学科 磯部徹彦教授に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部化学科 中嶋敦教授に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、貴重な御意見を戴きました物質材料研究機構 間宮広明博士に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重な御意見を戴きました東北大学 未来科学技術共同研究センター 高橋 研教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重な御意見を戴きました慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 牧英之准教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、恵まれた研究環境を与えてくださるとともに、貴重な御指導と御助言を戴きました東北大学大学院工学研究科 小川智之助教に深く感謝いたします。

本研究遂行にあたり、スピングラスに関するディスカッションに快く応じて頂き、その度データの解析法や解釈について貴重な御助言を戴きました物質材料研究機構 小松克伊博士に深く感謝します。

本研究遂行にあたり、磁性ナノ粒子の合成法から試料の評価方法、測定結果の解釈まで多くの貴重な御助言を戴きました東北大学 未来科学技術共同研究センター 藏 裕彰博士に

謝辞

深く感謝します。

本研究遂行にあたり、評価装置の利用する際に御協力をいただきました慶應義塾大学理工学部中央試験所 三谷智明氏ならびにスタッフの皆様に深く感謝します。

本研究遂行にあたり、実験手法やデータ解析に関して多くの貴重な御助言を戴きました東北大学金属材料研究所 井口亮博士に深く感謝します。

本研究において討論ならびに実験に御協力戴きました慶應義塾大学理工学部 物理情報工学科 太田、佐藤、牧研究室の皆様に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり御協力戴きました東北大学工学部電子工学科 角田・齊藤研究室の皆さまに深く感謝いたします。

最後に本研究を遂行するにあたり御協力戴きましたすべての方々に感謝いたします。

著者の寄与となる発表論文及び学会講演

1. 定期刊行誌掲載論文(主論文に関連する原著論文)

- (1) Hiroi K., Komatsu K., and Sato T., “Superspin glass originating from dipolar interaction with controlled interparticle distance among γ -Fe₂O₃ nanoparticles with silica shells” *Physical Review B*, Vol. 83, No. 22, p. 224423 [9 pages] (2011).
- (2) Hiroi K., Kura, H., Ogawa, T., Takahashi, M., and Sato, T., “Spin-glass like behavior of magnetic ordered state originating from strong interparticle magnetostatic interaction in α -Fe nanoparticle agglomerate” *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 25, p. 252505 [3 pages] (2011).

2. 定期刊行誌掲載論文(その他の論文)

なし

3. 国際会議論文(査読付きの full-length papers)

なし

4. その他の国際会議発表

- (1) Hiroi, K., and Sato, T., “Magnetic dynamics of magneticnanoparticle assembly with interoarticle distance controlled by silica coating” 7th International Conference on Fine Particle Magnetism, (Uppsala, Sweden, 2010).
- (2) Hiroi, K., and Sato, T., “Contribution of Magnetic Anisotropy to Magnetic Beheavior of Nanoparticle Assembly with Interparticle Distance Controlled by Silica Coating” The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, (Sendai, Japan, 2010).
- (3) Hiroi, K., Kura, H., Ogawa, T., Takahashi, M., and Sato, T., "Magnetic properties of film-form assembly of α -Fe nanoparticles with strong interparticle dipolar interaction" International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies, (Nara, Japan, 2012).
- (4) Kura, H., Tate, R., Hiroi, K., Takahashi, M., Hata, K., Sato, T., and Ogawa, T., “Effect of directionally oriented magnetic dipole field on static and dynamic magnetic properties of Fe nanoparticle needle-shaped assembly” International

Conference of the Asian Union of Magnetics Societies, (Nara, Japan, 2012).

- (5) Kambayashi, H., Hiroi, K., Kura, H., Ogawa, T., Takahashi, M., Sato, T., “Direct observation of magnetic arrangement in aggregated magnetic nanoparticles with strong dipole interaction” The 11th International Conference on Ferrites, (Okinawa, Japan, 2013).
- (6) Hiroi, K., Kura, H., Ogawa, T., Takahashi, M., and Sato, T., " Ferromagnetic behaviors of film-form assembly of α -Fe nanoparticles with strong interparticle dipolar interaction" 8th International Conference on Fine Particle Magnetism, (Perpignan, France, 2013).

5. 国内学会発表

- (1) 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, "強い粒子間磁気双極子相互作用を有する薄膜状粒子集合体の磁性 II", 日本物理学会第 68 回年次大会, (広島大学, 広島, 2013 年).
- (2) 神林宏明, 廣井孝介, 藏浩彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉. “強い磁気双極子相互作用を有する強磁性ナノ粒子集合体を示す粒子間磁化配列の磁気イメージング観察”, 日本物理学会第 68 回年次大会, (広島大学, 広島, 2013 年).
- (3) 田中靖久, 廣井孝介, 藏浩彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, “磁性微粒子クラスターの磁気発熱特性”, 日本物理学会第 68 回年次大会, (広島大学, 広島, 2013 年).
- (4) 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, "強い粒子間磁気双極子相互作用を有する薄膜状粒子集合体の磁性", 日本物理学会第 67 回年次大会, (関西学院大学, 兵庫, 2012 年).
- (5) 田中靖久, 廣井孝介, 佐藤徹哉, “強い粒子間相互作用を有する強磁性ナノ粒子集合体の磁気発熱特性” 日本物理学会第 67 回年次大会, (関西学院大学, 兵庫, 2012 年).
- (6) 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, "強い磁気双極子相互作用を有する α -Fe 粒子集合体のスピングラス的磁気挙動 II", 日本物理学会秋大会, (富山大学, 富山, 2011 年).
- (7) 田中靖久, 廣井孝介, 佐藤徹哉, “強い粒子間相互作用を有する強磁性ナノ粒子微小領域の磁気挙動の観測”, (富山大学, 富山, 2011 年).

- (8) 廣井孝介, 藏裕彰, 小川智之, 高橋研, 佐藤徹哉, "強い磁気双極子相互作用を有する α -Fe 粒子集合体のスピングラス的磁気挙動", 日本物理学会第 66 回年次大会, (新潟大学, 新潟, 2011 年).
- (9) 廣井孝介, 佐藤徹哉, "シリカシェルにより粒子間距離を制御した磁性粒子集合体の磁氣的挙動" 日本磁気学会 第 34 回学術講演会, (つくば国際展示場, 茨城, 2010 年).
- (10) 廣井孝介, 佐藤徹哉, "ガラスコートにより粒子間距離を制限された強磁性微粒子系が示す磁性とスーパースピングラスの比較 II", 日本物理学会秋大会, (熊本大学, 熊本, 2009 年).
- (11) 廣井孝介, 小松克伊, 佐藤徹哉, "ガラスコートにより粒子間距離を制御された強磁性微粒子系が示す磁性とスーパースピングラスの比較", 日本物理学会第 64 回年次大会, (立教大, 東京, 2009 年).
- (12) 廣井孝介, 小松克伊, 藏裕彰, 牧英之, 佐藤徹哉, "ガラスコートにより粒子間距離を制御した強磁性微粒子集合体が示す磁性", 日本物理学会第 63 回年次大会, (近畿大, 大阪, 2008 年).

6. その他

- (1) Hiroi, K., "Magnetic Dynamics of Interacting Nanoparticle System", Keio / WSI workshop on interactions in nanoscale circuits, (München, Germany, 2011).
- (2) Hiroi, K., "Superspin glass and superferromagnetism in magnetostatically interacting nanoparticle assemblies (Invited)" 20th QBU seminar, Workshop on Supermagnetism, (Tsukuba, Japan, 2013).

以上